



Etude chimique et dimensionnelle de résines échangeuses d'ions cationiques en milieu cimentaire

Emilie Lafond

► To cite this version:

Emilie Lafond. Etude chimique et dimensionnelle de résines échangeuses d'ions cationiques en milieu cimentaire. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Bourgogne, 2013. Français. NNT : 2013DIJOS066 . tel-01089750

HAL Id: tel-01089750

<https://theses.hal.science/tel-01089750>

Submitted on 2 Dec 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE BOURGOGNE

UFR des Sciences et Techniques

THESE

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Bourgogne

Discipline : Physique/Chimie

Soutenue par

Emilie LAFOND

Le 13 décembre 2013

**Etude chimique et dimensionnelle de résines échangeuses
d'ions cationiques en milieu cimentaire**

Directeur de thèse : Sandrine Gauffinet

Co-directeur de thèse : Céline Cau-Dit-Coumes

JURY

Mme CARE S.	Directrice de Recherche (IFSTAR)	Rapporteur
M. CYR M.	Professeur (Université Paul Sabatier, Toulouse)	Rapporteur
M. NONAT A.	Directeur de Recherche CNRS (Dijon)	Président du jury
Mme GAUFFINET S.	Professeur (Université de Bourgogne, Dijon)	Directrice de thèse
Mme CAU-DIT-COUMES C.	Ingénieur – Chercheur, HDR (CEA Marcoule)	Co-Directrice de thèse
M. DE WINDT L.	Maître de Recherche (Mines ParisTech)	Examineur
Mme STEFAN L.	Ingénieur R&D (AREVA)	Examineur
M. LE BESCOP P.	Ingénieur – Chercheur (CEA Saclay)	Examineur

REMERCIEMENTS

Et voilà, j'y suis... la rédaction des remerciements ! Quelques semaines ont passé depuis ma soutenance, et je commence à réaliser tout juste le chemin parcouru pour réaliser cette thèse. Entre mon stage de fin d'étude et ma thèse, je viens de passer près de quatre années au sein du CEA Marcoule. Quatre années plus qu'enrichissantes qui resteront gravées dans ma mémoire. Merci donc à AREVA, au CEA, et à l'Université de Bourgogne pour m'avoir permis de réaliser cette thèse. Merci également aux membres du jury pour leurs remarques pertinentes qui ont été très précieuses lors de la finalisation de ce mémoire ainsi qu'à Lavinia Stefan et Céline Roussel pour leur dernière relecture.

Mes premiers remerciements s'adressent à mes deux directrices de thèse. J'ai en effet eu la chance de travailler aux côtés de deux femmes exceptionnelles qui m'ont donné goût à la recherche.

Merci donc à celle qui m'a accueillie à mon arrivée à Marcoule et qui m'a accompagnée tout au long de ces quatre années. Il s'agit bien sûr de Céline Cau Dit Coumes qui a d'abord été ma tutrice de stage puis ma co-directrice de thèse. Merci Céline de m'avoir guidée dans ce travail et de t'être toujours montrée très disponible malgré ton emploi du temps extrêmement chargé. J'ai énormément appris à tes côtés. Les matériaux cimentaires qui m'étaient totalement inconnus au démarrage de cette thèse me sont à présent plus familiers. Tu as également su détecté les moments où il fallait me redonner confiance, et tu as toujours trouvé les mots justes pour me re-booste quand j'avais l'impression de ne pas m'en sortir avec ces résines... Je me souviendrai notamment de tous ces débriefings dans le train mais aussi de toutes ces péripéties due à mes nombreuses étourderies ! Bref, plein de souvenirs que je n'oublierai pas. Je te remercie pour tout ça Céline... 1000 fois merci.

Merci également à Sandrine Gauffinet qui a fortement contribué à ce travail. Merci Sandrine d'avoir toujours été disponible même à distance. Merci d'avoir interrompu plus d'une fois tes cours pour répondre à mes appels ! Je te remercie aussi de m'avoir accueillie quelques fois à Dijon. C'était un réel plaisir de t'avoir comme directrice de thèse.

Mes remerciements s'adressent ensuite aux membres du LP2C (ou anciennement L2ED !!!) avec qui j'ai passé la plupart du temps : Fabien, Florence, les deux David, Pascal, Jennifer, les deux Véronique, les deux Adrien, Arnaud, Maryline, Denise, Pierre, Erik, Anne, Julien, Thomas, Adeline, Thierry, Karine, Mouhamad, Ali, et les nombreux stagiaires qui sont passés au labo : Arnaud, Anaïs, Marie, Mélanie, Bilal. Merci à tous pour votre accueil et votre bonne humeur au quotidien, merci pour toutes ces pauses café, ces nombreux pique-niques, et tous ces pots d'arrivée et de départ qui me manquent déjà...

Je souhaite remercier plus particulièrement...

... Florence et Fabien pour m'avoir si bien accueillie dans leur labo.

... la team « REI » c'est-à-dire David et Jennifer. Merci à vous deux pour votre gentillesse et votre aide plus que précieuse sur les résines.

... Pascal pour m'avoir aidé plus d'une fois dans mes manip et d'une manière plus générale merci pour l'immense aide que tu apportes au labo.

...Kevin et Cédric, comme quoi on ne vous sépare jamais !!! J'ai vraiment été très heureuse de vous rencontrer. Vous êtes supers... pour des geeks !! ;) Kévin, je n'oublierai pas cette fameuse discussion sur les prénoms américains... et Cédric, merci pour tout. Beaucoup de souvenirs durant ces trois années que je garderai en mémoire !! ☺

...Julien pour m'avoir tenu compagnie lors des trajets le matin. Nos longues discussions sur tout et n'importe quoi me manquent aujourd'hui !!! Et merci pour l'apprentissage de la pêche !!! Si on m'avait dit que je pêcherai mon premier poisson à 300 mètres de Marcoule...

.... Arnaud pour avoir toujours encouragé les apéros !!!

Un grand merci aussi à Victor qui a été un stagiaire en or. Ce n'est pas pour rien que ça rime !! ☺ Merci pour tout Victor. Tu as toutes les qualités pour faire une très belle thèse et je te souhaite bon courage pour la suite...

Je souhaite également beaucoup de courage pour les futurs diplômés : Mélanie, Virginie, et Hugo. Profitez bien de ces années, je crois qu'elles font partie des plus belles...

Je tiens également à remercier toute l'équipe de Dijon pour m'avoir accueillie plus d'une fois dans leur labo. Merci de m'avoir laissée « envahir » vos paillasses. Je n'oublierai pas ma chambre « confort » de 10 m², ni les quelques soirées passées au labo pour terminer mes manips, ni même les inondations suite à quelques oublis de ma part... J'aimerais bien sûr remercier plus particulièrement certaines personnes. Pour commencer un grand merci à André Nonat pour ses conseils toujours très avisés à chaque état d'avancement de mon travail, mais aussi pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Merci aussi d'avoir toujours posé les bonnes questions... du genre : « Alors ?? Pourquoi ça gonfle ?? », elles m'ont permis d'avancer plus vite !! Ensuite j'aimerais remercier Christophe Labbez pour sa très grande disponibilité. Merci Christophe de t'être intéressé à mon travail. Merci pour ta disponibilité et pour tes nombreux coups de pouce. Merci également à Danièle pour les analyses ICP et aux thésards de l'équipe : Gilles, Fouzia, Jeremy et Florent ! Merci Florent pour tes conseils photos et ta compagnie dans le bureau ! Je garderai un excellent souvenir de mon passage à Dijon.

Je souhaite remercier ensuite toute l'équipe du LECBA à Saclay pour m'avoir souvent accueillie. Malgré la grisaille parisienne, j'étais toujours très heureuse de monter à la capitale pour faire mes manips ! La bonne humeur du labo a rendu le travail extrêmement plaisant. Je remercie en particulier Corinne et Gaétan pour leur immense aide lors des percolations et des extractions de solutions. Merci aussi à Claude et Christophe pour m'avoir souvent aidé, et bien sûr Benoit pour ses remarques très pertinentes et pour sa très grande disponibilité. Un grand merci aussi à Mejdi mon « co-thésard ». Cela a été très enrichissant de pouvoir partager tous ces résultats avec toi. J'ai réellement apprécié tous nos échanges, et je te souhaite bon courage pour la dernière ligne droite. Pour terminer, je tiens à remercier très chaleureusement Patrick Le Bescop qui a été d'une très grande aide. Je te remercie très sincèrement Patrick pour ta gentillesse, ta très grande disponibilité et ton investissement dans cette thèse.

Je remercie ensuite les avignonnais (ou presque). Merci à Quentin, Mathieu, Abde, Delphine, Emilien, et Antoine. Merci pour toutes ces soirées sur Avignon et nos weekend qui me manquent tellement depuis que je suis partie. Merci Nathalie pour m'avoir supportée pendant un an dans le bureau et merci pour tous ces fous rires ! Merci Cyril pour m'avoir rassurée plus d'une fois lors de la rédaction du manuscrit en me racontant tous tes déboires ! Merci Thomas

pour ces longues heures passées sur cette cellule de gonflement qui n'aura finalement pas été utilisée, merci aussi pour toutes nos discussions. Merci Benji pour ta gentillesse et ta bonne humeur. Merci Marina pour ton soutien au début de la thèse et pour tout le reste... Merci Ludi et Elise pour les quelques soirées entre filles. Merci Seif pour m'avoir fait autant rire en soirée... Je me souviendrai toujours de cette fameuse soirée que l'on nommera « atelier dessin » et merci JB pour ton soutien et ces années mouvementées !!!! Que de souvenirs que je n'oublierai pas !!

Je remercie également Adrien pour m'avoir soutenue ces quelques années. Tout cela aurait été bien différent si tu n'avais pas été là. Merci pour ton aide au labo et bien sûr merci pour tout le reste... Il est évident que je n'oublierai pas cette période de ma vie...

Merci aussi à mes amis de plus longue date et notamment mes petites Manue et Marine pour être venues le jour J. Courage à toi Manue pour cette dernière ligne droite et toi Marine pour ta nouvelle vie à Orléans. Je serai toujours là pour vous...

Bien entendu je remercie ma Prunette. Sans toi, il est certain que ces trois années auraient été bien différentes. Tu es l'une de mes plus belles rencontres, et pas seulement de ces trois dernières années. Il faudrait des pages et des pages pour raconter toutes nos histoires... je les garde en mémoire bien sûr et on les racontera à nos enfants. On fera le tri quand même avant... ☺ A présent je te connais par cœur et il est difficile de ne plus te voir au quotidien. J'ai un seul regret : ne pas t'avoir connu plus tôt.

Je remercie bien sûr Senyo pour m'avoir soutenue lors de la finalisation de cette thèse. Tu m'as connu à une période... disons... « légèrement » stressante... Je crois donc que tu peux tout supporter après cela. Merci d'avoir rendu les derniers mois de thèse beaucoup plus agréables. Merci pour ta présence, ton écoute et ton soutien.

Mes dernières pensées vont évidemment à ma famille que j'aime tant. Un grand merci à mes parents pour m'avoir fait confiance quelle que soit la voie que j'empruntais. Je remercie également très très fort ma sœur, mon frère et mon beaufrère. Malgré le fait que je sois la seule « scientifique » de la famille, vous avez écouté l'histoire de ces petites billes qui changent de taille avec beaucoup d'intérêt. Merci de m'avoir soutenue durant toutes ces années. Pour finir merci à mes neveux et nièces : Eliott, Louise et Martin qui ont égayé ces trois années et qui, sans le savoir, m'ont souvent aidé à retrouver le moral quand je pensais l'avoir perdu... Un gros bisou à vous trois.

RESUME

Les résines échangeuses d'ions (REI) sont largement utilisées dans l'industrie nucléaire pour décontaminer certains effluents radioactifs. Après utilisation, elles sont généralement enrobées dans des matériaux cimentaires. Cependant, leur cimentation est compliquée par la forte expansion de certains enrobés de résines. L'origine de cette expansion reste mal connue, de même que les conditions qui la favorisent.

Au cours de ce travail, les interactions entre des résines échangeuses d'ions cationiques sous forme Na^+ ou Ca^{2+} et du silicate tricalcique (C_3S), du ciment Portland (CEM I) ou du ciment au laitier (CEM III/C) ont été étudiées au jeune âge afin d'améliorer la compréhension de cette instabilité dimensionnelle.

Les résultats montrent que lors de l'hydratation d'une pâte de C_3S ou de CEM I incorporant des REI sous forme Na^+ , celles-ci subissent transitoirement une phase d'expansion par suite de la diminution de la pression osmotique de la solution interstitielle. Cette expansion de faible amplitude qui se produit juste après la prise est suffisante pour dégrader l'enrobé par ailleurs fragilisé par un ensemble de processus : faible degré d'avancement de l'hydratation, précipitation de C-S-H moins cohésifs car fortement enrichis en sodium, microstructure hétérogène avec des zones de forte porosité et la précipitation de gros cristaux de portlandite facilement clivables à l'interface REI/matrice.

Cette expansion peut être empêchée en réalisant un prétraitement calcique des résines ou en les enrobant avec un ciment au laitier dont la cinétique d'hydratation est plus lente que celle du ciment Portland.

ABSTRACT

Ion exchange resins (IERS) are widely used by the nuclear industry to decontaminate radioactive effluents. After use they are usually encapsulated in cementitious materials. However, the solidified waste forms can exhibit a strong expansion, possibly leading to cracking. Its origin is not well understood as well as the conditions when it occurs.

In this work, the interactions between cationic resins in the Na^+ or Ca^{2+} form and tricalcium silicate (C_3S), Portland cement (CEM I) or Blastfurnace slag cement (CEM III/C) are investigated at an early age in order to gain a better understanding of the expansion process.

The results show that during the hydration of a paste of C_3S or CEM I containing IERS in the Na^+ form, the resins exhibit a transient expansion of small magnitude due to the decrease in the osmotic pressure of the interstitial solution. This expansion, which occurs just after cement setting, is sufficient to damage the material which is poorly consolidated for several reasons: small hydration degree, precipitation of less cohesive sodium bearing C-S-H, heterogeneous microstructure with highly porous zones and lastly clivable crystals of portlandite at the interface between resins and paste.

This expansion can be prevented by performing a calcium pretreatment of the resins or by using a CEM III/C cement with a slower rate of hydration than that of Portland cement.

SOMMAIRE

Remerciements.....	i
Abstract	v
Liste des Tableaux	xiii
Liste des Figures	xvi
Principales Abréviations et Notations	xxiii
INTRODUCTION GENERALE.....	2
CHAPITRE I : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5
1. Les résines échangeuses d'ions	7
1.1. Qu'est ce qu'une REI ?.....	7
1.1.1 Structure et utilisation des REI.....	7
1.1.2 Fabrication des REI.....	8
1.1.3 Caractéristiques des REI	9
1.2. Comportement des REI dans des solutions aqueuses	10
1.2.1 Propriétés des REI dans l'eau.....	10
1.2.1.1 Ionisation et gonflement de la résine par l'eau	10
1.2.1.2 Influence de différents paramètres sur le gonflement des REI dans l'eau	11
1.2.2 Propriétés des REI dans des solutions ioniques.....	13
1.2.2.1 L'échange d'ions	13
1.2.2.2 Les équilibres de Donnan	14
1.3. Comportement des REI dans différentes conditions.....	16
1.3.1 Comportement des REI en phase gazeuse.....	16
1.3.2 Comportement des REI en température	16
1.3.3 Comportement des REI sous irradiation.....	17
1.4. Gestion des REI usagées dans l'industrie nucléaire	18
2. Les ciments silico-calciques.....	21
2.1. Qu'est-ce qu'un ciment ?.....	21
2.2. Processus d'hydratation du ciment Portland.....	22
2.3. Réactions d'hydratation des phases principales du ciment Portland	22
2.3.1 Hydratation des silicates de calcium	22
2.3.2 Hydratation des phases aluminates	24
2.3.3 Hydratation du ciment Portland	24
2.4. Les ciments au laitier	25
2.4.1 Le laitier de haut fourneau - définition.....	25
2.4.2 Hydratation du laitier	26
2.4.3 Hydratation d'un ciment contenant du laitier	27
2.4.3.1 Influence du laitier sur la réactivité des phases du clinker Portland	28
2.4.3.2 Vitesse d'hydratation du laitier et influence sur celle d'une pâte de ciment.....	29
2.4.3.3 Produits formés lors de l'hydratation d'un ciment au laitier.....	30
2.4.3.4 Influence du laitier sur les propriétés mécaniques d'une pâte de ciment	31

3. La cimentation des REI.....	35
3.1. Introduction	35
3.2. Problèmes liés à la cimentation des REI.....	35
3.2.1 Ouvrabilité du mélange ciment/REI lors du malaxage.....	35
3.2.2 Résistance mécanique des enrobés de résines	37
3.2.3 Instabilité dimensionnelle des enrobés de REI.....	38
3.2.4 Perturbation de l'hydratation du ciment	39
3.2.4.1 Perturbation de l'hydratation suite à des échanges ioniques.....	39
3.2.4.2 Perturbation de l'hydratation suite à la création de surface de germination	41
3.3. Solutions possibles aux problèmes posés par les REI	42
3.3.1 Optimisation du liant.....	42
3.3.1.1 Choix du ciment.....	42
3.3.1.2 Choix du rapport E/C.....	45
3.3.1.3 Ajout de fibres	45
3.3.2 Prétraitement du déchet avant cimentation.....	46
3.3.2.1 Broyage des résines	46
3.3.2.2 Prétraitement à la chaux.....	47
3.3.2.3 Prétraitement à l'aide d'une suspension diluée de ciment	48
3.4. Bilan et problématique de la thèse.....	48
CHAPITRE II : ETUDE DES RESINES ECHANGEUSES D'IONS	51
1. Les Résines étudiées.....	53
1.1. Caractéristiques des résines étudiées	53
1.1.1 Type et nature chimique du squelette des REI étudiées	53
1.1.2 Granularité des résines étudiées	53
1.1.3 Formes ioniques des résines étudiées et protocole de saturation des résines	54
1.2. Mesure de l'extrait sec des REI	56
1.3. Mesure des constantes d'échange	56
1.3.1 Définition d'une constante d'échange	56
1.3.2 Protocole	57
1.3.3 Résultats expérimentaux	58
1.4. Modélisation des échanges ioniques.....	59
1.4.1 Construction de la base de données thermodynamique chess_REI.tdb.....	59
1.4.2 Mesures expérimentales	60
1.4.3 Comparaison des concentrations mesurées et calculées des ions en solution à l'équilibre après échanges ioniques.....	61
2. Etude des déformations libres de résines cationiques	63
2.1. Méthodes de mesure, limites et possibilités.....	63
2.1.1 Mesure du volume d'un lit de résines avec éprouvette graduée	63
2.1.1.1 Principe.....	63
2.1.1.2 Limites	63
2.1.2 Mesure du diamètre d'une bille de résine au microscope optique.....	64

2.1.2.1 Principe.....	64
2.1.2.2 Limites.....	65
2.1.2.3 Statistiques.....	65
2.1.3 Cohérence des deux méthodes de mesures.....	66
2.2. Tests effectués	66
2.3. Influence de la variation de la pression osmotique de la solution externe sur le volume des REI.....	68
2.3.1 Tests effectués	68
2.3.2 Résultats	68
2.4. Influence des échanges ioniques sur le volume des REI	69
2.4.1 Tests effectués.....	69
2.4.2 Résultats	69
2.5. Les déformations des résines sont-elles élastiques ?	70
2.5.1 Test effectué.....	70
2.5.2 Résultats	70
3. Mesure des pressions de gonflement induites par les résines en milieu contraint... 73	
3.1. Dispositif expérimental.....	73
3.1.1 Principe	73
3.1.2 Protocole	73
3.2. Tests effectués	74
3.3. Influence de la pression osmotique de la solution percolée.....	75
3.3.1 Validation du dispositif expérimental	75
3.3.2 Tests effectués	75
3.3.3 Résultats	75
3.4. Influence des échanges ioniques.....	77
3.4.1 Tests effectués.....	77
3.4.2 Résultats	77
3.5. Influence de la pression initialement appliquée sur le compact de REI	78
3.5.1 Tests effectués.....	78
3.5.2 Résultats	79
3.5.3 Couplage entre la pression de gonflement et les déformations volumiques des résines.....	80
CHAPITRE III : ETUDE DE L'EVOLUTION PHYSICO-CHIMIQUE D'UNE PATE DE C₃S CONTENANT DES REI SOUS FORME Na⁺..... 83	
1. Etude de la stabilité dimensionnelle des enrobés..... 85	
1.1. Formulations étudiées.....	85
1.2. Suivi des déformations libres des enrobés de REI.....	85
1.2.1 Dispositif utilisé : le cône laser	85
1.2.1.1 Principe.....	85
1.2.1.2 Protocole.....	87
1.2.1.3 Répétabilité de la méthode de mesure	87
1.2.2 Résultats expérimentaux	87

1.3. Acquisition des pressions de gonflement à déformations empêchées des enrobés de REI	
89	
1.3.1 Dispositif utilisé : la cellule de gonflement à déformations empêchées	89
1.3.1.1 Principe et protocole	89
1.3.1.2 Répétabilité de la méthode de mesure	90
1.3.2 Résultats expérimentaux	90
1.4. Suivi du volume « semi-absolu » des enrobés de REI	91
1.4.1 Méthode de suivi : la pycnométrie	91
1.4.1.1 Principe	91
1.4.1.2 Protocole	92
1.4.1.3 Répétabilité de la méthode de mesure	93
1.4.2 Résultats expérimentaux	93
2. Etude de l'hydratation	95
2.1. Cinétique d'hydratation	95
2.1.1 Méthode de mesure utilisée : la microcalorimétrie isotherme	95
2.1.1.1 Principe	95
2.1.1.2 Matériel et préparation des échantillons	95
2.1.2 Résultats expérimentaux	95
2.1.2.1 Influence des REI sur le temps t_{acc}	97
2.1.2.2 Influence des REI sur la quantité d'hydrates formés	98
2.2. Evolution de la composition chimique de la solution interstitielle	100
2.2.1 Méthode d'extraction de la solution interstitielle	100
2.2.2 Résultats expérimentaux	101
2.3. Evolution de la minéralogie et de la microstructure	104
2.3.1 Méthodes utilisées	104
2.3.2 Caractérisation des phases cristallisées par DRX	105
2.3.2.1 Des phases cristallisées à base de sodium sont-elles détectées en DRX ?	105
2.3.2.2 Les résines influent-elles sur la quantité de portlandite formée ?	106
2.3.3 Caractérisation de la microstructure par microscopie électronique à balayage	107
2.3.3.1 Les ions sodium libérés dans la solution interstitielle sont-ils ultérieurement refixés sur les résines ?	107
2.3.3.2 Les ions Na^+ sont-ils insérés dans les hydrates ?	110
2.3.3.3 Etude de l'auréole de transition pâte - résine	115
2.3.3.4 Quelle est la localisation et la morphologie des hydrates formés ?	116
2.4. Modélisation thermodynamique de l'hydratation d'une pâte de C_3S contenant des résines sous forme sodium	120
2.4.1 Prévisions du calcul pour un volume d'eau donné ($V_{eau} = 25$ mL) et la précipitation de C-N-S-H avec un rapport Na/Ca de 0,1	120
2.4.2 Simulations pour des volumes d'eau variables	122
2.4.3 Prévisions du calcul pour un volume d'eau donné ($V_{eau} = 25$ mL) et des rapports Na/Ca variables	123

3. Discussion sur l'origine du gonflement.....	125
3.1. Mise en évidence d'une 1 ^{ère} phase (entre 0 et 2 h).....	125
3.1.1 Conséquences de l'échange d'ions.....	125
3.1.2 Conséquence de l'augmentation de la pression osmotique de la solution externe aux résines sur les déformations volumiques des REI	125
3.1.3 Conséquences sur les déformations volumiques du matériau	127
3.2. Mise en évidence d'une 2 ^{nde} phase (à partir de 2 h).....	128
3.2.1 Qu'est-ce qui pilote le passage à la deuxième phase ?	128
3.2.2 Conséquences possibles de l'incorporation de sodium au sein des C-S-H.....	128
3.2.2.1 Cohésion des C-N-S-H	128
3.2.2.2 Conséquences sur les propriétés mécaniques du matériau final	129
3.2.3 Conséquence de l'accélération de l'hydratation sur la prise du matériau.....	129
3.2.4 Conséquences possibles de l'auréole de transition pâte/résine sur la résistance de la matrice..	129
3.2.5 Conséquences de la diminution de la pression osmotique de la solution interstitielle et de l'échange d'ions sur les déformations volumiques des résines	130
3.2.6 Conséquences sur les déformations volumiques du matériau	131
3.3. Conclusions	132

Chapitre IV : INFLUENCE DES RESINES SUR L'HYDRATATION DES CEMENTS CEM I et CEMIII/C 133

1. Etude de l'influence de REI sous forme Na⁺ sur l'hydratation du ciment CEM I	135
1.1. Matériaux étudiés	135
1.2. Etude de la stabilité des enrobés de résines	136
1.2.1 Suivi des déformations libres des enrobés de REI	136
1.2.2 Acquisition des pressions de gonflement à déformations empêchées des enrobés de REI	137
1.3. Cinétique d'hydratation	139
1.3.1 Prise Vicat.....	139
1.3.2 Evolution des flux de chaleur dégagés au cours de l'hydratation.....	139
1.3.2.1 Influence des REI sur le temps d'accélération de l'hydratation t_{acc}	141
1.3.2.2 Influence des REI sur la quantité d'hydrates formés	141
1.4. Evolution de la composition chimique de la solution interstitielle.....	142
1.4.1 Première étape (entre 0 et 8 h).....	143
1.4.1.1 Evolution des concentrations	143
1.4.1.2 Discussion sur les variations volumiques des résines pendant cette période.....	143
1.4.2 Deuxième étape (entre 8 h et 20 h).....	145
1.4.2.1 Evolution des concentrations pendant cette période	145
1.4.2.2 Discussion sur les variations volumiques des résines pendant cette période.....	145
1.4.3 Troisième étape (entre 20 h et 220 h, fin des mesures)	146
1.5. Evolution de la minéralogie et de la microstructure	146
1.5.1 Caractérisation des phases cristallisées par diffraction des rayons X.....	146
1.5.1.1 Des phases cristallisées à base de sodium sont-elles détectées en DRX ?	146
1.5.1.2 Les résines influent-elles sur les quantités d'hydrates formés ?	147
1.5.2 Caractérisation de la microstructure par microscopie électronique à balayage	148

1.5.2.1. Les ions sodium libérés dans la solution interstitielle sont-ils ultérieurement refixés sur les résines ?	148
1.5.2.2 Les hydrates consomment-ils les ions Na^+ ?	149
1.5.2.3 Etude de l'auréole de transition pâte-résine	150
1.5.2.4 Quelle est la localisation et la morphologie des hydrates formés ?	151
1.6. Analogie avec l'hydratation du C_3S	153
1.7. Pourquoi les enrobés continuent-ils de gonfler à plus long terme ?	154
1.7.1 Problématique	154
1.7.2 Influence de l'échéance de démoulage sur les variations dimensionnelles des enrobés de REI	155
1.7.3 Influence de l'échéance de confinement sur les pressions de gonflement	157
1.8. Conclusions	158
2. Etude de l'influence de la forme ionique des REI sur l'hydratation du ciment CEM I	161
2.1. Matériaux étudiés	161
2.2. Etude des pressions de gonflement	161
2.3. Cinétique d'hydratation	163
2.3.1 Prise Vicat	163
2.3.2 Evolution des flux de chaleur dégagés au cours de l'hydratation	163
2.3.2.1 Influence des REI sur le temps t_{acc}	165
2.3.2.2 Influence des REI sur le temps t_{coa} et la chaleur de réaction correspondante	165
2.4. Evolution de la composition chimique de la solution interstitielle	165
2.4.1 Evolution des concentrations et de la pression osmotique	166
2.4.2 Discussion sur les variations volumiques des résines	167
2.4.2.1 Conséquences des éventuels échanges d'ions	167
2.4.2.2 Conséquence des variations de pression osmotique	168
2.5. Evolution de la minéralogie et de la microstructure	169
2.5.1 Caractérisation des phases cristallisées par DRX	169
2.5.2 Quelle est l'influence des résines sur la localisation et la morphologie des hydrates formés ?	170
2.6. Conclusions	172
3. Etude de l'influence de REI sous forme Na^+ sur l'hydratation du CEM III/C	173
3.1. Matériaux étudiés	173
3.2. Etude de la stabilité des enrobés de résines	174
3.3. Cinétique d'hydratation	175
3.3.1 Prise Vicat	175
3.3.2 Evolution des flux de chaleur dégagés au cours de l'hydratation	176
3.4. Evolution de la composition chimique de la solution interstitielle	178
3.4.1 Evolution des concentrations et de la pression osmotique de la solution	179
3.4.2 Discussion sur les variations volumiques des résines	180
3.4.2.1 Conséquences des éventuels échanges d'ions	180
3.4.2.2 Conséquences des variations de pression osmotique	181
3.4.2.3 Comparaison des déformations volumiques attendues pour les résines initialement sous forme Na^+ dans les enrobés à base de CEM I et de CEM III/C	182

3.5.	Evolution de la minéralogie et de la microstructure	182
3.5.1	Caractérisation des phases cristallisées par diffraction des rayons X.....	182
3.5.2	Caractérisation de la microstructure par microscopie électronique à balayage	184
3.5.2.1	Les ions sodium libérés dans la solution interstitielle sont-ils ultérieurement refixés sur les résines ?	184
3.5.2.2	Les ions Na^+ sont-ils insérés dans les hydrates ?	185
3.5.2.3	Quelle est la localisation et la morphologie des hydrates formés ?	185
3.6.	Pourquoi les enrobés de résines à base de CEM III/C ne gonflent-ils pas ?.....	186
3.6.1	Problématique	186
3.6.2	Effet du retard de prise sur le gonflement des enrobés de CEM I.....	188
3.6.2.1	Comment retarder la prise du liant sans modifier la chimie du système ?	188
3.6.2.2	La chimie du système est-elle modifiée par la diminution de température ?	188
3.6.2.3	La prise est-elle retardée ?	189
3.6.2.4	L'endommagement de l'enrobé est-il limité à 5°C ?	189
3.7.	Conclusions	190
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES		193
Annexes		199
1.	Formulations étudiées et préparation des pâtes cimentaires.....	200
2.	Compléments des différentes méthodes de mesure.....	201
3.	Modélisation des échanges ioniques	206
4.	Observations au MEB environnemental	207
5.	Acquisitions supplémentaires des pressions de gonflement.....	207
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		209

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Principales résines échangeuses d'ions (Tremillon, 1965)	8
Tableau 2 : Influence du taux de réticulation sur la masse d'eau absorbée par deux résines acides sous forme H^+ placées dans l'eau	12
Tableau 3 : Influence du taux de réticulation et de la nature des contre-ions sur le gonflement d'une résine cationique de type polystyrénique réticulée par du divinylbenzène (Riemann and Walton, 1970).....	12
Tableau 4 : Influence de la capacité d'échange ionique sur la masse d'eau absorbée par une résine polystyrène-sulfonate sous forme NH_4^+ (Lindenbaum et al., 1959).....	13
Tableau 5 : Classification des ciments CEM I, CEM III et CEM V en fonction de leur composition selon la norme européenne EN 197-1).....	22
Tableau 6 : Composition chimique moyenne de laitier de haut fourneau (Chao, 2007).....	25
Tableau 7 : Influence de la fraction vitreuse du laitier sur sa réactivité lors des 20 premiers jours d'hydratation de pâtes de ciment contenant 30wt% de laitier à 30°C - E/C = 0,5 (Živica, 2007).....	29
Tableau 8 : Teneur massique en portlandite et en eau non évaporable dans des pâtes de ciment contenant différentes teneurs en laitier après 180 jours d'hydratation à 30°C - E/C = 0,35 (Escalante et al., 2001).....	31
Tableau 9 : Résistance en compression d'une pâte de ciment contenant 30% de laitier et d'une pâte de CEM I sans laitier après 360 jours de cure à 30°C - E/C = 0,5 (De Dardel, 1998).....	32
Tableau 10 : Comparaison de la tenue mécanique d'enrobés à base de ciment au laitier, de ciment Portland, et de ciment alumineux contenant différents taux d'incorporation de REI sous forme H^+/OH^- et Na^+/SO_4^{2-} conservés 28j sous air et sous eau (Epimakhov and Oleinik, 2005).	43
Tableau 11 : Comparaison des déformations linéiques et du temps de prise d'enrobés à base de quatre liants différents avec des taux d'incorporation voisins de REI sous forme H^+ et $B(OH)_4^-$ (Ipatti, 1992).....	44
Tableau 12 : Extrait sec mesuré pour des résines broyées et billes sous formes Na^+ , K^+ et Ca^{2+} (incertitude : $\pm 0,2 \%$).....	56
Tableau 13 : Logarithmes décimaux des constantes d'échange mesurées à 25°C - Etude des échanges ioniques Na/K, Na/Ca, et K/Ca.	59
Tableau 14 : Comparaison des concentrations mesurées et calculées en solution à l'équilibre, lorsque 2 g de résines sous forme Na^+ ou Ca^{2+} sont mises en contact avec des solutions contenant deux autres cations ($Ca^{2+} + K^+$ ou $Na^+ + K^+$).	61
Tableau 15 : Mesure du diamètre d'une bille de Na^+ dans une solution de $NaNO_3$ à 2 mol/L - Etude statistique.....	66
Tableau 16 : Tests effectués pour étudier l'influence de différents paramètres sur les variations volumiques de résines billes cationiques (méthode de mesure par microscopie optique).	67
Tableau 17 : Variations volumiques des résines engendrées par les échanges ioniques Na^+/K^+ , $2Na^+/Ca^{2+}$, et $2K^+/Ca^{2+}$ (à concentration nulle de la solution externe des résines- eau pure, $\pm 0,2 \%$).	70
Tableau 18 : Tests effectués pour étudier l'influence de différents paramètres sur les pressions générées par des compacts de résines broyées en milieu contraint.....	74
Tableau 19 : Formulation associée aux pâtes de C_3S contenant des résines (quelle que soit la forme ionique des résines et leur granularité).....	85
Tableau 20 : Formulation associée aux pâtes de C_3S témoin (i.e. sans résines).	85
Tableau 21 : Principales caractéristiques du dispositif permettant la mesure des déformations libres des enrobés de REI.....	86
Tableau 22 : Paramètres définis pour évaluer l'influence des REI sur la cinétique d'hydratation d'une pâte de C_3S	97
Tableau 23 : Variation d'enthalpie d'hydratation pour la réaction $5C_3S + 12H_2O \rightarrow C_8S_5H_{10} + 7CH$ à 25°C.	99
Tableau 24 : Détermination de la quantité de Na^+ extraite de résines sous forme sodique lorsque des extractions de solutions sont effectuées à différentes pressions.	101
Tableau 25 : Données et calculs permettant d'estimer la composition des résines au bout de 2 h d'hydratation dans 100 g d'enrobé à base de C_3S contenant des REI initialement sous forme Na^+	104
Tableau 26 : Inventaire des différentes méthodes utilisées pour caractériser la minéralogie et la microstructure.	105
Tableau 27 : Estimation du pourcentage de sites occupés par les ions Na^+ et Ca^{2+} entre 1 h et 28 j d'hydratation d'une pâte de C_3S contenant des REI billes initialement sous forme Na^+	109

Tableau 28 : Récapitulatif des rapports molaires Na/Si et Ca/Si évalués dans la matrice (3 zones différentes, et 3 échéances différentes) par analyses EDS au MEB sur des sections polies de pâtes de C ₃ S contenant des REI billes initialement sous forme Na ⁺ .	112
Tableau 29 : Formulations associées aux pâtes de CEM I contenant des résines (quelle que soit leur forme ionique et leur granularité).	135
Tableau 30 : Formulation associée aux pâtes de CEM I témoin.	135
Tableau 31 : Constituants du ciment CEM I - valeurs données par le cimentier Calcia.	136
Tableau 32 : Composition chimique du CEM I déterminée par fluorescence X (en pourcentage massique).	136
Tableau 33 : Composition (% massique) du clinker commun aux ciments CEM I et CEM III/C (valeurs données par le cimentier Calcia) utilisés dans la thèse.	136
Tableau 34 : Temps de début et fin de prise Vicat mesurés pour les pâtes de CEM I contenant ou non des résines sous forme Na ⁺ ($\pm 0,25$ h).	139
Tableau 35 : Paramètres définis pour évaluer l'influence de REI broyées sous forme Na ⁺ sur la cinétique d'hydratation d'une pâte de CEM I.	141
Tableau 36 : Valeurs de pH, calculées avec CHESS, des solutions interstitielles de pâtes de CEM I contenant ou non des résines broyées sous forme Na ⁺ .	142
Tableau 37 : Données et calculs permettant de déterminer approximativement la composition des résines au bout de 8 h d'hydratation dans 100 g d'enrobé de CEM I contenant des résines initialement sous forme Na ⁺ .	144
Tableau 38 : Rapports molaires Na/S, Ca/S, et K/S évalués dans les résines par analyses EDS au MEB sur des sections polies de pâtes de CEM I contenant des résines initialement sous forme Na ⁺ à 24 h.	149
Tableau 39 : Récapitulatif des rapports molaires Na/Si et Ca/Si évalués dans la matrice (2 zones différentes) par analyses EDS au MEB sur des sections polies de pâtes de CEM I contenant des résines billes initialement sous forme Na ⁺ à 24 h.	149
Tableau 40 : Points communs et différences entre l'hydratation de deux enrobés de résines sous forme Na ⁺ avec du C ₃ S ou du CEM I.	154
Tableau 41 : Quantité (en mmol) des ions présents dans la solution interstitielle de 100 g d'enrobé de CEM I contenant des résines sous forme Na ⁺ à 9 j et 70 j, pH et pression osmotique correspondants.	155
Tableau 42 : Principales observations réalisées sur les 3 lots d'éprouvettes de CEM I contenant des résines billes sous forme Na ⁺ .	156
Tableau 43 : Temps de début et de fin de prise Vicat mesurés pour les pâtes de CEM I contenant ou non des résines sous forme Na ⁺ et Ca ²⁺ ($\pm 0,25$ h).	163
Tableau 44 : Paramètres définis pour évaluer l'influence de REI broyées sous forme Na ⁺ et Ca ²⁺ sur la cinétique d'hydratation d'une pâte de CEM I.	165
Tableau 45 : pH des solutions interstitielles de pâtes de CEM I contenant ou non des REI broyées sous forme Na ⁺ ou Ca ²⁺ , calculés à partir des concentrations des ions en solution mesurées entre 1 h et 9 j.	166
Tableau 46 : Formulations associées aux pâtes de CEM III/C contenant des résines (quelle que soit leur forme ionique et leur granularité).	173
Tableau 47 : Formulation associée aux pâtes de CEM III/C témoin.	173
Tableau 48 : Pourcentages massiques des constituants du ciment CEM III/C - valeurs données par le cimentier Calcia.	174
Tableau 49 : Composition chimique du CEM III/C déterminée par fluorescence X (en pourcentage massique).	174
Tableau 50 : Composition du clinker commun aux ciments CEM I et CEM III/C (valeurs données par le cimentier Calcia) utilisés dans la thèse.	174
Tableau 51 : Temps de début et de fin de prise Vicat mesurés pour les pâtes de CEM III/C contenant ou non des résines sous forme Na ⁺ ($\pm 0,25$ h).	175
Tableau 52 : Valeurs de pH, calculées avec PHREEQC, des solutions interstitielles de pâtes de CEM III/C contenant ou non des résines broyées sous forme Na ⁺ , à partir des concentrations des ions en solution mesurées entre 1 h et 8 j.	178
Tableau 53 : Données et calculs permettant d'estimer la composition des résines au bout de 3 h d'hydratation dans 100 g d'enrobé à base de CEM III/C contenant des résines initialement sous forme Na ⁺ .	181
Tableau 54 : Comparaison des déformations volumiques attendues pour les résines initialement sous forme Na ⁺ dans les enrobés à base de CEM I et de CEM III/C.	182

<i>Tableau 55 : Rapports molaires Na/S, Ca/S, et K/S évalués dans les REI par analyse EDS au MEB sur des sections polies de pâtes de CEM III/C contenant des résines initialement sous forme Na⁺ après 2 h et 24 h d'hydratation.....</i>	<i>184</i>
<i>Tableau 56 : Récapitulatif des rapports molaires Na/Si et Ca/Si évalués dans la matrice (2 zones différentes) par analyse EDS au MEB sur des sections polies de pâtes de CEM III/C contenant des résines billes initialement sous forme Na⁺ à 24 h.....</i>	<i>185</i>
<i>Tableau 57 : Observations faites sur les pots contenant des enrobés de CEM I incorporant des résines broyées sous forme Na⁺ conservés à 25°C et 5°C.....</i>	<i>190</i>
<i>Tableau 58 : Formulations des pâtes cimentaires contenant des REI, étudiées au cours de la thèse.....</i>	<i>200</i>
<i>Tableau 59 : Rapports E/C « totaux » et « effectifs » des pâtes cimentaires étudiées contenant des REI (quelle que soit leur forme ionique et leur granularité).....</i>	<i>200</i>
<i>Tableau 60 : Rapports E/C des pâtes cimentaires témoin (i.e. sans résines).....</i>	<i>201</i>
<i>Tableau 61 : Positions des raies utilisées pour le suivi semi-quantitatif des phases.....</i>	<i>203</i>
<i>Tableau 62 : Récapitulatif des différentes étapes du prépolissage et du polissage des enrobés de REI.....</i>	<i>205</i>
<i>Tableau 63 : Comparaison des concentrations mesurées et calculées en solution à l'équilibre, lorsque 2 g de résines sous forme Na⁺, K⁺ ou Ca²⁺ sont mises en contact avec des solutions contenant deux autres cations (Ca²⁺ + K⁺, Na⁺ + Ca²⁺, ou K⁺ + Na⁺).</i>	<i>206</i>

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Résines cationiques broyées sous forme sodium enrobées avec un ciment type Portland (CEM I) (a) et un ciment riche en laitier (CEM III) (b), taux d'incorporation en résines sèches : 11wt% -E/C = 0,8 – Observations des enrobés après 7 jours de cure à température ambiante.....	2
Figure 2 : Structure d'une résine cationique de type polystyrénique réticulée par du divinylbenzène et fonctionnalisée avec des groupements sulfoniques sur lesquels sont « fixés » des contre-ions H^+ (= résine sous forme H^+).	8
Figure 3 : Schématisation de la pénétration de l'eau dans une résine polystyrène-sulfonate (sous forme H^+) lorsque celle-ci est placée dans de l'eau – Gonflement de la résine.....	10
Figure 4 : Pression générée par un compact de résines broyées MB400 préalablement séchées à différentes hygrométries (5 %, 30 % et 70 % d'humidité relative – H.R.) lors de leur resaturation par l'eau en milieu contraint (Données P. Le Bescop).....	11
Figure 5 : Influence du taux de réticulation sur le volume équivalent d'une REI polystyrène-sulfonate sous forme H^+ dans l'eau (Helfferrich, 1962).....	12
Figure 6 : Influence du taux de réticulation sur le volume équivalent dans l'eau d'une résine polystyrène-sulfonate sous différentes formes ioniques(Helfferrich, 1962).	13
Figure 7 : Comportement d'une résine polystyrène-sulfonate initialement sous forme H^+ au contact d'une solution de NaCl – Echange d'ions.....	14
Figure 8 : Isothermes de sorption de l'eau vapeur sur des résines échangeuses de cations de type polystyrène-sulfonate gel. Représentation de la quantité d'eau sorbée en fonction de l'humidité relative (Pw/P) pour différents taux de réticulation (% DVB) (Helfferrich, 1962).	16
Figure 9 : Réaction de dégradation d'Hoffman sur une résine polystyrène-sulfonate sur laquelle sont fixés des groupements ammonium quaternaire (Roy and Idorn, 1982)	17
Figure 10 : Récapitulatif de l'effet de l'irradiation γ externe sur les résines anioniques et cationiques en présence d'eau et en cellule étanche à l'air (Cau Dit Coumes, 1999).....	17
Figure 11 : Evolution du flux thermique et de l'avancement réactionnel lors de l'hydratation d'une pâte de silicate tricalcique (Rapport E/C = 0,5). Les différentes périodes de l'hydratation sont représentées ainsi que l'état de recouvrement des grains de silicate tricalcique par les particules de C-S-H en fonction de ces mêmes périodes (Garrault-Gauffinet, 1998).....	23
Figure 12 : Evolution temporelle du flux thermique pour (i) un mélange simulé {76%C ₃ S-17%C ₃ A-3%gypse-4%portlandite} obtenu à partir des résultats expérimentaux du C ₃ S pur et du système {C ₃ A-gypse-portlandite} et (ii) pour le même mélange obtenu expérimentalement à partir de l'hydratation de {76 % C ₃ S - 17 % C ₃ A - 3 % gypse - 4 % portlandite} dans l'eau à E/C = 0,42 (Minard, 2003).....	25
Figure 13 : Image MEB d'un grain de laitier de haut fourneau obtenue au sein d'une pâte de ciment CEM V hydratée (échéance non précisée) – (Chao, 2007).	25
Figure 14 : Diagramme de Keil (Alexandre and Sebileau, 1988).....	26
Figure 15 : Evolution du flux thermique lors de l'hydratation de laitier activé par trois types d'activateurs – A : Na ₂ HPO ₄ , B : NaOH, C : solution contenant Na ₂ SO ₃ , Na ₂ CO ₃ , Na ₃ PO ₄ et NaF (Shi and Day, 1995).....	27
Figure 16 : Chaleur dégagée au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment CEM I et d'une pâte de ciment contenant 30wt% de clinker Portland et 70wt% de laitier (slag) – E/C = 0,5 (Kolani et al., 2012)	27
Figure 17 : Evolution du pourcentage massique de C ₃ S (a) et C ₂ S (b) au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment Portland (100 % A), et de deux pâtes de ciment Portland dans lesquelles 40wt% de clinker ont été substitués par deux laitiers différents (S1 et S8) – E/C = 0,40 (100 % A) et E/C = 0,42 (60 % A + 40 % S1/S8) – Analyses quantitatives par affinement Rietveld (Kocaba, 2009).....	28
Figure 18 : Effet de l'ajout de 40% de laitier sur le flux de chaleur dégagé lors de l'hydratation de pâtes de ciment Portland (A et B) – E/C = 0,40 (100% A ou B) et E/C = 0,42 (60% A/B + 40% S1/S8).....	28
Figure 19 : Influence du type de filler sur le pic n°3 du flux de chaleur dégagé lors de l'hydratation d'une pâte de ciment Portland (Le Saout et al., 2006).....	29
Figure 20 : Influence de la température sur la réactivité du laitier au cours des six premiers mois d'hydratation de pâtes de ciment Portland contenant 30 % de laitier – E/C = 0,5 (Živica, 2007)	30
Figure 21 : Evolution du degré d'hydratation du laitier dans une pâte de ciment en fonction du temps et en fonction de sa teneur - E/C = 0,5 - T = 20°C (Schäfer, 2004).	30

Figure 22 : Evolution de la porosité totale au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment Portland (100 % A) ou de deux pâtes de ciment Portland contenant 40 % de laitier (type S1 et S8) – E/C = 0,40 (100 % A) et E/C = 0,42 (60 % A + 40 % S1/S8) (Kocaba, 2009).....	31
Figure 23 : Evolution de la résistance en compression pendant les 28 premiers jours d'hydratation d'une pâte de ciment Portland (100 % A) et de deux pâtes de ciment Portland contenant 40 % de laitier (type S1 et S8) – E/C = 0,40 (100 % A) et E/C = 0,42 (60 % A + 40 % S1/S8) (Kocaba, 2009).....	32
Figure 24 : Mise en évidence de la ségrégation des résines par ajout successif de superplastifiant dans un enrobé cimentaire de résines billes anioniques [données CEA-LP2C].....	36
Figure 25 : Viscosités obtenues avec la même formulation sur deux formes ioniques des résines Amberlite IRN9766 (formes NO_3^- et OH^-).....	36
Figure 26 : Résistance mécanique à la compression à 28 jours d'éprouvettes 4*4*16 cm en fonction du taux d'incorporation volumique des REI 100 % sèches (Le Bescop et al., 1990).....	37
Figure 27 : Influence du taux d'incorporation massique des REI sèches sur le gonflement sous eau des enrobés en fonction du temps (Le Bescop et al., 1990).....	38
Figure 28 : Evolution de la chaleur cumulée au cours de l'hydratation d'une pâte de C_3S avec 0,6 % de REI broyées sous forme Na^+ , d'une pâte de C_3S gâchée avec une solution de NaCl de concentration équivalente (50 mmol/L), et d'une pâte de C_3S sans REI - E/C = 0,4 (Morin et al., 2010).....	40
Figure 29 : Evolution des concentrations des ions calcium, sodium, et silicium au cours de l'hydratation d'une suspension de C_3S contenant 18 % de REI broyées sous forme Na^+ ou sans REI - E/C = 50 (Morin et al., 2010).....	41
Figure 30 : Evolution de la chaleur cumulée au cours de l'hydratation d'une pâte de C_3S avec 6 % de REI broyées sous forme Na^+ ou sans REI - E/C = 0,4 (Morin et al., 2010).....	41
Figure 31 : Evolution de la chaleur cumulée au cours de l'hydratation de pâtes de C_3S contenant différentes proportions de REI sous forme Ca^{2+} - E/C = 0,4 (Morin et al., 2010).....	41
Figure 32 : Evolution de la température au coeur d'un fût de 200 L de REI enrobées par un ciment sulfoalumineux – 21wt% de REI sèches, 34wt% ciment sulfoalumineux, 8wt% zéolithes, 37wt% eau (Li et al., 2005).....	44
Figure 33 : Influence de l'ajout de fibres métalliques (courbe bleue) et de fibres de carbone (courbe rouge) sur la résistance à la traction d'une pâte de ciment de ciment au laitier – E/C = 0,3 (Matsuda et al., 1992b, Kikuchi et al., 1995).....	46
Figure 34 : Résistance mécanique à la compression à 1 mois (éprouvettes : diamètre 4,5 cm, hauteur 4 cm) en fonction du taux d'incorporation des REI type billes ou broyées – Formulation à base de ciment au laitier renforcé avec des fibres de carbone et des zéolithes naturelles (Matsuda et al., 1993).....	47
Figure 35 : Inventaire des difficultés associées à la cimentation des résines échangeuses d'ions identifiées dans la littérature et solution proposées pour les résoudre.....	48
Figure 36 : Courbes de distribution granulométrique des résines cationiques broyées sous forme H^+ (IR120 H) et des résines REI MB400 commerciales (H^+/OH^-) – solvant : eau.....	54
Figure 37 : Schématisation du protocole de saturation de résines initialement sous forme H^+ - Passage sous forme ionique Na^+	54
Figure 38 : Suivi du pH lors de la saturation de 1,5 kg de résines cationiques IR120 H humides (extrait sec ~ 50 %) par ajout de KOH.....	55
Figure 39 : Définition des constantes d'échange des trois ions Na^+ , K^+ et Ca^{2+} mesurées pour chaque couple d'ions et du rapport x_i	58
Figure 40 : Evolution en fonction du rapport x_i du logarithme décimal des constantes d'échange calculées à partir des concentrations des ions présents en solution à l'équilibre pour trois échanges ioniques.....	58
Figure 41 : Extrait de la base de données thermodynamiques chess_REI.tdb pour des REI initialement sous forme Na^+	60
Figure 42 : Schématisation de la méthode de mesure des variations volumiques d'un lit de résines billes dans une éprouvette graduée suite à la percolation de différentes solutions (ici eau puis NaNO_3).....	63
Figure 43 : Schématisation de la méthode de mesure des variations volumiques d'une bille de résine dans différentes solutions par microscopie optique.....	64
Figure 44 : a) Influence de la mise au point du microscope optique sur la netteté du contour d'une bille de résine ; b) Positionnement de trois points sur le contour de la résine pour la mesure du diamètre de la bille... 64	64

Figure 45 : Résine broyée sous forme Na^+ placée successivement dans de l'eau puis dans une solution de NaNO_3 de concentration croissante (0,2 mol/L et 0,4 mol/L) observée par microscopie optique – Mise en évidence de la désagrégation de la REI.....	65
Figure 46 : Variations volumiques de résines sous forme K^+ en fonction de la solution externe aux résines (KNO_3) – Comparaison des deux méthodes de mesures (sur lit de résines billes et par microscopie optique sur une bille de résine).....	66
Figure 47 : Influence de la pression osmotique de solutions de NaNO_3 , KNO_3 et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sur les variations volumiques de trois billes de résines sous formes Na^+ , K^+ , et Ca^{2+}	69
Figure 48 : (gauche) Variations volumiques d'une bille de résine initialement sous forme H^+ après échange ionique avec les ions Na^+ , K^+ et Ca^{2+} ; (droite) Volume relatif d'une bille de résine sous différentes formes ioniques (H^+ , Na^+ , K^+ et Ca^{2+}) - Réf. REI sous forme H^+	70
Figure 49 : Volume d'une bille de REI sous forme Na^+ placée alternativement dans de l'eau puis dans des solutions de NaNO_3 de concentration 0,6 mol/L ou 2 mol/L – Déformations élastiques.....	71
Figure 50 : Photographie (à gauche) et schéma (à droite) d'une cellule utilisée pour mesurer la pression générée par un compact de REI broyées lors de la percolation de différentes solutions dans la cellule.....	73
Figure 51 : Influence de la pression osmotique de la solution percolée (NaNO_3) sur la pression générée par un compact de REI broyées sous formes Na^+ - Test 1 (Tableau 18) – Test réalisé deux fois.....	75
Figure 52 : Suivi des pressions générées par un compact de REI broyées sous forme Na^+ suite à une augmentation de la concentration de la solution percolée (Eau, puis NaNO_3), – Pression initialement appliquée sur le compact de REI = 1,9 MPa - Test 1 (Tableau 18).....	76
Figure 53 : Influence de la pression osmotique de la solution percolée (NaNO_3 , KNO_3 et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) sur la pression générée par un compact de REI broyées sous formes Na^+ , K^+ et Ca^{2+} - Test 1, 2 et 3 (Tableau 18).....	77
Figure 54 : Variation de pression induite par des échanges ioniques (et des changements de concentration de la solution percolée) – Forme initiale des REI dans la cellule : Na^+ - Solutions percolées : Eau, NaNO_3 , KNO_3 et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - Test 4 (Tableau 18).....	78
Figure 55 : Variation de pression induite par un cycle de percolation de solutions (eau / NaNO_3 / eau) pour différentes contraintes initiales appliquées sur le compact de résines sous forme Na^+ (0,49 MPa, 1,07 MPa et 2,02 MPa) – Test 5 (Tableau 18).....	79
Figure 56 : Variation de pression mesurée lors de la percolation d'une solution de NaNO_3 à 0,5 mol/L à travers un compact de résines sous forme Na^+ en fonction de la contrainte initiale appliquée sur les résines (Réf : pression exercée par les résines dans l'eau) – Test 5 (Tableau 18).....	80
Figure 57 : (a) Influence des variation de pression osmotique de solutions de NaNO_3 , KNO_3 et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sur les variations volumiques de trois billes de résines sous forme Na^+ , K^+ , et Ca^{2+} (mesures des déformations libres des REI). (b) Influence de la pression osmotique de solutions percolées de NaNO_3 , KNO_3 et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sur la pression générée par un compact de REI broyées sous formes Na^+ , K^+ et Ca^{2+} (c) Pressions exercées par des résines sous formes ioniques Na^+ , K^+ et Ca^{2+} en fonction de leur allongement relatif ($\Delta r/r = \Delta V/3V$).....	81
Figure 58 : Photographies (à gauche) et schématisation (à droite) du dispositif permettant la mesure des déformations libres des enrobés de REI.....	86
Figure 59 : Relation entre la variation de volume des enrobés et leur variation de hauteur mesurée par le laser.....	86
Figure 60 : Suivi des déformations volumiques non empêchées d'une pâte de CEM I sans REI ($E/C = 0,5$) - Test réalisé trois fois.....	87
Figure 61 : (gauche) : Suivi des déformations volumiques non empêchées d'une pâte de C_3S contenant des REI sous forme Na^+ - (droite) : zoom sur les premières échéances de mesure - Mesures au cône laser.....	88
Figure 62 : Photographie prise à la fin de l'essai de mesure des déformations libres d'une pâte de C_3S contenant des REI sous forme Na^+	88
Figure 63 : (gauche) : Suivi des variations volumiques non empêchées d'une pâte de C_3S contenant des REI sous forme Na^+ - (droite) : zoom sur les premières échéances de mesure - Mesures en %.....	89
Figure 64 : Photographies (à gauche) et schématisation (à droite) d'une cellule utilisée pour la mesure de la pression générée par un enrobé de REI au cours de l'hydratation.....	90
Figure 65 : Pression générée au cours de l'hydratation par un enrobé de CEM I contenant 75wt% de résines cationiques sous forme Na^+ et 25wt% de résines anioniques sous forme NO_3^- (REI broyées) - Test réalisé trois fois.....	90
Figure 66 : Suivi des pressions de gonflement exercées par une pâte de C_3S contenant des REI sous forme Na^+ et une pâte de C_3S témoin ($E/C = 0,49$) (en déformations empêchées).....	91

Figure 67 : Photographie (à gauche) et schématisation (à droite) du dispositif permettant la mesure par pycnométrie de la variation de volume « semi-absolu ».	92
Figure 68 : Schématisation du volume initial, apparent, semi-absolu et absolu d'une pâte cimentaire aux instants t_0 et t au cours de l'hydratation.	92
Figure 69 : Suivi du volume semi-absolu d'une pâte de C_3S contenant des REI sous forme Na^+ - Essai de répétabilité.	93
Figure 70 : Suivi du volume semi-absolu d'un enrobé de C_3S contenant des REI sous forme Na^+ et d'une pâte de C_3S témoin ($E/C = 0,49$).	94
Figure 71 : Flux de chaleur dégagé au cours de l'hydratation d'une pâte de C_3S contenant des REI broyées sous forme Na^+ et d'une pâte de C_3S témoin ($E/C = 0,49$).	96
Figure 72 : Chaleur cumulée produite par l'hydratation d'une pâte de C_3S contenant ou non des REI broyées sous forme Na^+ ($E/C = 0,49$).	96
Figure 73 : Illustration graphique des grandeurs choisies pour caractériser l'hydratation du C_3S .	97
Figure 74 : Avancement au cours du temps de l'hydratation d'une pâte de C_3S contenant des REI broyées sous forme Na^+ et d'une pâte de C_3S témoin ($E/C = 0,49$).	99
Il est possible de simuler ces courbes d'avancement de réaction à partir du modèle de croissance développé par (Garraut et al., 2010). Il est basé sur l'aggrégation de particules de tailles identiques sur une surface autour de particules initiales appelées germes. L'aggrégation se fait parallèlement et perpendiculairement à la surface. Les données d'entrée du modèle sont les différentes tailles des grains constituant l'échantillon de C_3S utilisé. Les paramètres pris en compte dans ce modèle sont le nombre de germes initiaux, les vitesses de croissance parallèle et la vitesse de croissance perpendiculaire. La principale donnée en sortie est le degré d'hydratation au cours du temps. Les courbes obtenues expérimentalement (Figure 75) avec résines ont pu être simulées en augmentant la quantité de germes initiaux de 2,5 fois, ce qui confirme les résultats précédents. La vitesse parallèle à la surface reste identique, la vitesse perpendiculaire est légèrement plus importante, tel qu'a pu l'observer (Begarín, 2012) en présence d'ions sodium en solution.	99
Figure 75 : courbes d'avancement expérimentales et courbes d'avancement simulées obtenues au cours de l'hydratation d'une pâte de C_3S contenant des REI broyées sous forme Na^+ et d'une pâte de C_3S témoin. Les simulations ont été obtenues en prenant une vitesse parallèle de 3 dans les deux cas. La vitesse perpendiculaire est 5,8 pour le témoin et 6 pour la pâte avec résine ; la densité de germes initiaux passe de $1 \cdot 10^4$ pour le témoin à $2,5 \cdot 10^4$ pour la pâte contenant les résines.	100
Figure 76 : Evolution en fonction du temps des concentrations en ions calcium au cours de l'hydratation d'une pâte de C_3S témoin ($E/C = 0,49$) - Mesures effectuées par chromatographie ionique après extraction de la solution interstitielle.	101
Figure 77 : Evolution en fonction du temps (en haut) et en fonction de l'avancement de la réaction (en bas) des concentrations en ions sodium et calcium au cours de l'hydratation d'une pâte de C_3S contenant des REI broyées sous forme Na^+ - Mesures effectuées par chromatographie ionique après extraction de la solution interstitielle.	102
Figure 78 : Evolution de la fraction molaire de Na^+ libérée en solution (calculée par rapport à la quantité initiale de Na^+ fixée sur les résines) au cours de l'hydratation d'une pâte de C_3S contenant des REI sous forme Na^+ .	103
Figure 79 : Diffractogrammes X d'une pâte de C_3S contenant des résines broyées sous forme Na^+ , obtenus après arrêt d'hydratation, entre 1 h et 50 jours après le début de l'hydratation.	106
Figure 80 : Evolution de la quantité de portlandite (couleurs orangées) et de C_3S (couleurs vertes) en fonction de la quantité de C_3S consommée à l'échéance 1 h lors de l'hydratation d'une pâte de C_3S témoin ($E/C = 0,49$) (triangles) et d'une pâte de C_3S contenant des REI broyées sous forme Na^+ (cercles).	107
Figure 81 : Evolution des rapports molaires Na/S et Ca/S le long d'un diamètre allant d'un bord d'une bille au bord opposé au cours de l'hydratation d'une pâte de C_3S contenant des REI billes initialement sous forme Na^+ aux échéances 1 h, 2 h, 24 h et 28 j.	108
Figure 82 : Estimation des rapports molaires Na/S , et Ca/S dans les billes de résines au cours de l'hydratation d'une pâte de C_3S contenant des résines billes initialement sous forme Na^+ aux échéances 1 h, 2 h, 24 h et 28 j - Analyses EDS au MEB sur sections polies.	109
Figure 83 : Evolution en fonction du temps des concentrations en ions sodium et calcium au cours de l'hydratation d'une pâte de C_3S contenant des REI broyées et billes sous forme Na^+ .	110

Figure 84 : Observation du contraste chimique dans la matrice pour une pâte de C_3S contenant des REI billes sous forme Na^+ à 28 jours d'hydratation – Observation au MEB en mode électrons rétrodiffusés sur sections polies.	110
Figure 85 : Spectres EDS de la portlandite (à gauche) et de C-S-H dans lesquels du sodium est détecté (à droite) obtenus par pointés dans la matrice d'une pâte de C_3S contenant des REI billes initialement sous forme Na^+ à 7 j d'hydratation.	111
Figure 86 : Rapports molaires Na/Si , et Ca/Si dans des zones riches en C-S-H de la matrice au cours de l'hydratation d'une pâte de C_3S contenant des REI billes initialement sous forme Na^+ aux échéances 24 h, 7 j et 28 j - Analyses EDS au MEB sur sections polies.	111
Figure 87 : Evolution des rapports moyens Na/Si (à gauche) et Ca/Si (à droite) au cours de l'hydratation d'une pâte de C_3S contenant des résines billes initialement sous forme Na^+ entre 24 h et 28 jours.	112
Figure 88 : Image MEB en électrons rétrodiffusés (en haut), cartographies élémentaires associées au Ca, Si, et Na superposées (à gauche), et cartographie élémentaire du Na seul (à droite) pour une pâte de C_3S contenant des REI billes initialement sous forme Na^+ à 24 h d'hydratation – Mise en évidence de la répartition hétérogène du sodium dans la matrice.	113
Figure 89 : Représentation schématique de la structure en feuillets des C-S-H – (à gauche) C-S-H avec des rapports $C/S < 1$, (à droite) C-S-H avec des rapports $C/S > 1$ (Faucon et al., 1999).	114
Figure 90 : Images BSE obtenues au MEB de pâtes de C_3S contenant des REI billes initialement sous forme Na^+ à 7 jours (en haut) et 28 jours (en bas) d'hydratation – Mise en évidence d'une porosité plus importante autour des billes de REI.	115
Figure 91 : Image BSE obtenue au MEB d'une pâte de C_3S contenant des résines billes initialement sous forme Na^+ à 7 jours d'hydratation – Mise en évidence d'une porosité connectée entre les billes.	116
Figure 92 : Images MEB (électrons secondaires) sur des fractures de pâtes de C_3S contenant des REI billes initialement sous forme Na^+ à 24 heures d'hydratation (mode low vacuum), (a) vue d'ensemble de la matrice avec des billes de résines - on aperçoit des cristaux de portlandite dans les « cratères » où se situaient des billes de résine, (b) C-S-H, (c) cristaux de portlandite (de taille et formes variées), (d) bille de résine - on aperçoit un cristal de portlandite (en bas de l'image).	117
Figure 93 : Images MEB (électrons secondaires) sur des fractures de pâtes de C_3S contenant des REI billes initialement sous forme Na^+ à 7 jours d'hydratation (mode low vacuum), (a) vue d'ensemble de la matrice avec des billes de résines - on aperçoit des cristaux de portlandite dans les « cratères » où se situaient des billes de résine (en quantité plus importante qu'à 24h), (b) C-S-H, (c) et (d) cristaux de portlandite.	118
Figure 94 : Images MEB (électrons secondaires) sur des fractures de pâtes de C_3S contenant des REI billes initialement sous forme Na^+ à 2 mois d'hydratation (mode high vacuum), (a) vue d'un « cratère » où se situait une bille de résine dans lequel on aperçoit de nombreux cristaux de portlandite, (b) C-S-H, (c) zone entre la matrice et la bille de résine dans laquelle on observe des cristaux de portlandite. On observe également les empreintes laissées par la portlandite sur la résine (zones sombres). Les zones plus claires sur la résine sont des C-S-H, (d) C-S-H à la surface d'une bille de résine.	119
Figure 95 : Courbes obtenues après simulation d'un titrage d'une suspension de REI (10 g de REI sous forme Na^+ dans 25 mL d'eau) par du C_3S (jusqu'à 212 mmol).	121
Figure 96 : Superposition des courbes expérimentale et simulée de la fraction molaire d'ions Na^+ libérée en solution (calculée par rapport à la quantité d'ions Na^+ fixés sur les REI).	122
Figure 97 : Simulation de l'évolution de la quantité d'ions Na^+ en solution dans la solution au cours du titrage d'une suspension de REI sous forme Na^+ par du C_3S - Trois simulations sont effectuées avec différents teneurs en eau et pour un rapport Na/Ca dans la jennite donné (0,1).	122
Figure 98 : Simulation de l'évolution de la quantité d'ions Na^+ et Ca^{2+} fixés sur les résines au cours du titrage d'une suspension de REI sous forme Na^+ par du C_3S . Six simulations sont effectuées en supposant différents rapports Na/Ca dans la jennite et un volume d'eau de 25 mL.	123
Figure 99 : Evolution de la pression osmotique de la solution interstitielle d'une pâte de C_3S contenant des résines sous forme Na^+ au cours des 10 premiers jours d'hydratation.	126
Figure 100 : Evolution du flux de chaleur dégagé au cours de l'hydratation d'une pâte de C_3S contenant des REI broyées sous forme Na^+ et de la concentration de sodium en solution – Mise en évidence de la corrélation entre précipitation massive de C-S-H et chute de $[Na^+]$ en solution.	128
Figure 101 : (gauche) : Suivi des variations volumiques non empêchées d'une pâte de C_3S contenant des REI sous forme Na^+ - (droite) : zoom sur les premières échéances de mesure - Mesures en %.	131

Figure 102 : Suivi des déformations volumiques non empêchées d'une pâte de CEM I contenant (courbe jaune) ou non (courbe verte) des REI broyées sous forme Na^+ , et d'une pâte de C_3S contenant des REI broyées sous forme Na^+ (courbe rouge).....	137
Figure 103 : Suivi des pressions de gonflement exercées par des pâtes de CEM I (courbe jaune) et C_3S (courbe rouge) contenant des REI broyées sous forme Na^+	138
Figure 104 : Suivi des pressions de gonflement exercées par des pâtes de CEM I (courbe jaune) ou C_3S (courbe rouge) contenant des REI broyées sous forme Na^+	138
Figure 105 : Flux de chaleur dégagé au cours de l'hydratation de pâtes de CEM I contenant (courbe jaune) ou non (courbe verte) des REI broyées sous forme Na^+	140
Figure 106 : Chaleur cumulée produite par l'hydratation de pâtes de CEM I contenant (courbe jaune) ou non (courbe verte) des REI broyées sous forme Na^+	140
Figure 107 : Evolution en fonction du temps des concentrations en ions Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , et SO_4^{2-} et de la pression osmotique de la solution au cours de l'hydratation d'une pâte de CEM I contenant (a) ou non (b) des REI broyées sous forme Na^+	142
Figure 108 : Diffractogrammes X d'une pâte de CEM I contenant des résines broyées sous forme Na^+ , obtenus après arrêt d'hydratation, entre 2 h et 30 jours après le début de l'hydratation.....	147
Figure 109 : Evolution des teneurs en C_3S , gypse, portlandite et ettringite en fonction du temps lors de l'hydratation d'une pâte de CEM I témoin (points verts), et d'une pâte de CEM I contenant des REI broyées sous forme Na^+ (points jaunes).....	148
Figure 110 : Images BSE obtenues au MEB d'une pâte de CEM I contenant des résines billes initialement sous forme Na^+ à 24 h d'hydratation – Mise en évidence d'une porosité élevée au voisinage des résines et présence de porosité connectée entre les billes de résines.....	150
Figure 111 : Image BSE obtenue au MEB d'une pâte de CEM I contenant des résines billes initialement sous forme Na^+ à 24 h d'hydratation – Mise en évidence d'une porosité connectée entre les billes.....	151
Figure 112 : Images MEB (électrons secondaires) sur des fractures de pâtes de CEM I contenant des REI billes initialement sous forme Na^+ à 2 mois d'hydratation (mode high vacuum), (a) vue d'ensemble de la matrice avec des billes de résines - on aperçoit des cristaux de portlandite dans les « cratères » où se situaient des billes de résine, (b) bille de résine - on aperçoit les empreintes laissées par les cristaux de portlandite, les hydrates précipités sur la bille, et des cristaux de portlandite entre la bille et la matrice, (c) cristaux de portlandite situés dans un « cratère » où se situait une bille de résine, (d) matrice constituée essentiellement de C-S-H, de portlandite et d'ettringite (aiguilles).....	152
Figure 113 : Photographies des éprouvettes de CEM I contenant des résines billes sous forme Na^+ prises quelques minutes après le démoulage réalisé 3 j, 7 j (à gauche) ou 14 j (à droite) après le gâchage.....	156
Figure 114 : Suivi des variations dimensionnelles (à gauche) et pondérales (à droite) des éprouvettes de CEM I contenant des résines billes sous forme Na^+ démoulées à 14 jours et conservées en sac scellé en fonction du temps (à compter du démoulage).....	156
Figure 115 : Pressions exercées par un enrobé de CEM I contenant des résines broyées sous forme Na^+ au cours des 14 premiers jours d'hydratation (à gauche) - Pressions mesurées à partir de l'échéance 21 j sur ce même enrobé après avoir relâché les contraintes (à droite).....	158
Figure 116 : Suivi des pressions de gonflement exercées par des pâtes de CEM I contenant des résines broyées sous forme Na^+ (courbe jaune) et par une pâte de CEM I témoin (courbe verte).....	162
Figure 117 : Suivi des pressions de gonflement exercées par des pâtes de CEM I contenant des résines broyées sous forme Na^+ (courbe jaune) et Ca^{2+} (courbe violette).....	162
Figure 118 : Flux de chaleur dégagé au cours de l'hydratation de pâtes de CEM I contenant des REI broyées sous forme Na^+ et Ca^{2+} et une pâte de CEM I témoin.....	164
Figure 119 : Chaleur cumulée produite par l'hydratation de pâtes de CEM I contenant ou non des REI broyées sous forme Na^+ et Ca^{2+}	164
Figure 120 : Evolution en fonction du temps des concentrations en ions Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , et SO_4^{2-} et de la pression osmotique de la solution au cours de l'hydratation d'une pâte de CEM I contenant des REI broyées sous forme (a) Na^+ , (c) Ca^{2+} , et d'une pâte de CEM I témoin (b).....	166
Figure 121 : Occupation des sites des résines au cours de l'hydratation d'une pâte de CEM I contenant des résines sous forme Ca^{2+}	167
Figure 122 : Variations volumiques des résines attendues dans l'enrobé {CEM I + REI- Ca^{2+} } suite aux échanges ioniques entre les résines initialement sous forme calcium et les ions sodium (courbe jaune) et potassium (courbe bleue) provenant de la dissolution des phases anhydres du clinker.....	168

Figure 123 : Evolution des teneurs en C_3S , gypse, portlandite et ettringite en fonction du temps lors de l'hydratation d'une pâte de CEM I témoin (points verts), et de pâtes de CEM I contenant des REI broyées sous forme Na^+ (points jaunes) et Ca^{2+} (points violets).	170
Figure 124 : Images MEB (électrons secondaires) sur des fractures de pâtes de CEM I contenant des REI billes initialement sous forme Ca^{2+} à 2 mois d'hydratation (mode high vacuum), (a) bille de résine - on aperçoit des cristaux de portlandite entre le bille et la matrice et les hydrates précipités sur la bille, (b) « coquille » de portlandite située dans un « cratère » où se situait une bille de résine, (c) Visualisation de l'interface REI/matrice où l'on aperçoit la « croûte » de portlandite.	171
Figure 125 : Schématisation des phénomènes à l'origine des variations dimensionnelles des résines dans les premiers jours d'hydratation de deux enrobés à base de ciment portland CEM I contenant des résines sous deux formes ioniques différentes : Na^+ et Ca^{2+} .	172
Figure 126 : Suivi des pressions de gonflement exercées par des enrobés à base de CEM III/C (courbe bleue) et CEM I (courbe rouge) contenant des résines broyées sous forme Na^+ .	175
Figure 127 : Mesure des temps de prise Vicat des pâtes de CEM I et CEM III/C contenant des REI broyées sous forme Na^+ .	176
Figure 128 : Flux de chaleur dégagé au cours de l'hydratation de pâtes de CEM III/C contenant (courbe jaune) ou non (courbe verte) des REI broyées sous forme Na^+ .	176
Figure 129 : Flux de chaleur dégagé au cours de l'hydratation de pâtes de CEM I et CEM III/C contenant ou non des REI broyées sous forme Na^+ .	177
Figure 130 : Chaleur cumulée produite par l'hydratation de pâtes de CEM III/C contenant (courbe jaune) ou non (courbe verte) des REI broyées sous forme Na^+ .	178
Figure 131 : Evolution en fonction du temps des concentrations en ions Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , et SO_4^{2-} et de la pression osmotique de la solution au cours de l'hydratation de pâtes de CEM III/C contenant (b) ou non (a) des REI broyées sous forme Na^+ , et de pâtes de CEM I contenant (d) ou non (c) des REI broyées sous forme Na^+ .	179
Figure 132 : Diffractogrammes X d'une pâte de CEM III/C contenant des résines broyées sous forme Na^+ , obtenus après arrêt d'hydratation, entre 1 h et 10 jours après le début de l'hydratation.	183
Figure 133 : Evolution des teneurs en anhydrite et ettringite en fonction du temps lors de l'hydratation d'une pâte de CEM III/C témoin (points violets), et d'une pâte de CEM III/C contenant des REI broyées sous forme Na^+ (points jaunes).	184
Figure 134 : Images MEB (électrons secondaires) sur des fractures de pâtes de CEM III/C contenant des REI billes initialement sous forme Na^+ à 2 mois d'hydratation (mode high vacuum), (a) vue d'ensemble de la matrice avec des billes de résine, (b) « cratère » où se situait une bille de résine : on n'aperçoit pas de cristaux de portlandite, la matrice est constituée principalement de C-S-H et d'ettringite, (c) bille de résine sur la surface de laquelle des hydrates précipitent, (d) Zoom sur une bille de résine sur laquelle on observe des C-S-H et de l'ettringite.	186
Figure 135 : Evolution de la composition chimique et de la pression osmotique dans les solutions interstitielles des pâtes de CEM I (à gauche) et CEM III/C (à droite) contenant des résines broyées sous forme Na^+ , superposée aux mesures de prise Vicat des deux matériaux.	187
Figure 136 : Analyse chimique de la solution interstitielle d'une pâte de CEM I contenant des résines broyées sous forme Na^+ lors d'une hydratation à 5 ou 20°C.	188
Figure 137 : Superposition des mesures de prise Vicat et des analyses chimiques de la solution interstitielle d'une pâte de CEM I contenant des REI broyées sous forme Na^+ lors d'une hydratation à 5 ou 20°C.	189
Figure 138 : Photographies d'enrobés de CEM I contenant des résines broyées sous forme Na^+ conservés 6 j à 25°C (à gauche), et à 5°C (à droite).	190
Figure 139 : Thermogrammes de résines sous forme sodium, d'une pâte de ciment CEM I contenant des résines sous forme sodium, et d'une pâte de ciment CEM I sans résines.	203
Figure 140 : Moule utilisé (gauche) et section polie (droite) obtenue pour un enrobé de REI.	204
Figure 141 : Suivi des pressions de gonflement exercées par des pâtes de CEM I et CEM III/C incorporant des résines MB400 sous forme $NaNO_3$.	207

PRINCIPALES ABREVIATIONS ET NOTATIONS

Notations cimentières

Les oxydes entrant dans la composition des liants sont désignés selon la terminologie en usage dans l'industrie cimentière.

Oxydes	Notations cimentaires
CaO	C
Al ₂ O ₃	A
Fe ₂ O ₃	F
SiO ₂	S
SO ₃	\bar{S}

Paramètres de formulation

E/C	masse d'eau / masse de ciment (g/g)
ES	extrait Sec des résines (%) = masse de résines sèches/masse de résines humides (g/g)

Propriétés des matériaux

DVB	divinylbenzène
R _c	résistance à la compression (MPa)
t _{acc}	temps caractéristique du début de la phase d'accélération de l'hydratation d'un ciment
t _{coa}	temps caractéristique du moment où les îlots d'hydrates en croissance à la surface des grains anhydres du ciment commencent à coalescer.
Q _{coa}	chaleur cumulée atteinte au temps t _{coa} (J/g)
δl/l	variation longitudinale relative (μm/m)
δm/m	variation pondérale relative (%)

Techniques analytiques

MEB	Microscope Electronique à Balayage
DRX	Diffraction des Rayons X
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
SE	Electrons secondaires

BSE	Electrons rétrodiffusés
ICP-AES	Inductive Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy

Sigles

REI	Résines Echangeuses d'Ions
ANDRA	Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs

INTRODUCTION

GENERALE

Les résines échangeuses d'ions (REI) sont largement utilisées dans l'industrie nucléaire pour décontaminer certains effluents radioactifs. C'est le cas par exemple de l'eau du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée ou de l'eau des piscines d'entreposage du combustible usé avant son retraitement. Les effluents à traiter percolent sur des colonnes de REI : leur purification est réalisée par échange ionique entre les ions qu'ils contiennent et ceux initialement fixés sur les résines (le plus souvent H^+ ou OH^-). Lorsque les résines sont saturées par les ions des effluents, elles doivent être remplacées. Elles constituent alors un déchet de faible ou moyenne activité à conditionner, c'est-à-dire à placer sous une forme solide, stable, monolithique et confinante, constituant un colis satisfaisant aux normes de manutention et de stockage.

Plusieurs matrices d'enrobage peuvent être envisagées : le bitume, les polymères (résines époxyde), les verres, et le ciment. En France, les recherches menées portent principalement sur la dernière catégorie, car par rapport aux autres matrices d'enrobage, le ciment présente l'avantage d'une mise en œuvre simple, à température ambiante avec des produits peu onéreux et largement disponibles. Le déchet final est incombustible et possède une bonne stabilité vis-à-vis des rayonnements ionisants pour des déchets de faible et moyenne activité.

Ce travail de thèse financé par AREVA a pour objectif d'améliorer la connaissance du comportement des résines échangeuses d'ions dans les enrobés cimentaires.

L'évolution chimique des résines échangeuses d'ions au cours de l'hydratation du ciment reste cependant mal connue. Il est par exemple décrit fréquemment que l'enrobage de résines avec un ciment Portland riche en clinker conduit à de très fortes expansions dès les premières heures d'hydratation du ciment, tandis qu'aucun gonflement n'est observé avec un ciment riche en laitier (type CEM III) (Figure 1). Toutefois, les raisons de ces variations dimensionnelles sont mal connues.



Figure 1 : Résines cationiques broyées sous forme sodium enrobées avec un ciment type Portland (CEM I) (a) et un ciment riche en laitier (CEM III) (b), taux d'incorporation en résines sèches : 11wt% -E/C = 0,8 – Observations des enrobés après 7 jours de cure à température ambiante

La compréhension de l'évolution chimique des résines échangeuses d'ions en milieu cimentaire et de ses répercussions sur les propriétés de l'enrobé obtenu apparaît comme un élément important pour évaluer la durabilité des matériaux élaborés.

Cette étude a pour but de clarifier la nature des interactions entre les résines échangeuses d'ions et les ciments silico-calciques contenant ou non une forte teneur en laitier afin d'améliorer la compréhension des instabilités dimensionnelles de certains enrobés à base de CEM I. Les systèmes {pâte cimentaire + résines} sont principalement étudiés au jeune âge, période pendant laquelle les évolutions chimiques sont les plus importantes.

Ce mémoire présente le travail de recherche effectué au sein du Laboratoire de Physico-Chimie des matériaux Cimentaires (LP2C) du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA), en collaboration avec l'équipe Physico-Chimie des Matériaux cimentaires et Colloïdes (PCMC2) du département Interfaces et Réactivité dans les Matériaux (IRM) du Laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, et le Laboratoire d'Etude du Comportement des Bétons et Argiles (LECBA) du CEA.

Il s'ouvre par un état des connaissances sur les résines échangeuses d'ions et les ciments d'intérêt pour notre travail (CEM I, CEM III/C). Les difficultés associées à la cimentation des REI à l'aide de ces liants sont recensées, de même que les solutions apportées depuis une trentaine d'années pour les résoudre.

Une démarche analytique est ensuite adoptée. Elle procède par complexification progressive des systèmes étudiés.

Le deuxième chapitre est consacré à l'acquisition de données sur les résines échangeuses d'ions cationiques étudiées dans cette thèse : constante d'échange ionique, variations volumiques et pression de gonflement (à déformations empêchées) induites par des échanges d'ions et/ou une variation de pression osmotique. Un modèle thermodynamique des échanges ioniques se produisant lorsque les REI sont placées dans des solutions multi ioniques y est développé.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude au jeune âge de l'évolution physico-chimique d'un système simplifié constitué d'une pâte de silicate tricalcique (Ca_3SiO_5), phase principale des ciments silico-calciques, incorporant des résines initialement sous forme sodium. L'influence des résines sur l'hydratation du C_3S est précisée, de même que l'évolution chimique des résines au cours de l'hydratation. Le lien est fait avec les variations volumiques présentées par l'enrobé.

Le quatrième et dernier chapitre aborde enfin l'étude de systèmes plus complexes constitués de pâte de ciment Portland ou au laitier incorporant des résines sous différentes formes ioniques (Na^+ , Ca^{2+}). Les points communs et différences entre des enrobés de résines à base de C_3S et de CEM I sont mis en évidence. L'influence de la forme ionique initiale des REI sur la stabilité ultérieure des enrobés est discutée.

Enfin, des hypothèses sont proposées pour expliquer pourquoi les enrobés de résines cationiques à base de CEM III/C sont plus stables que ceux à base de CEM I.

Ce mémoire se termine par un récapitulatif des résultats obtenus et dégage les perspectives qui en découlent.

Chapitre 1 : analyse bibliographique

Systèmes étudiés : REI, pâtes de ciment CEM I et CEM III, pâtes de ciment (CEM I, CEM III) + REI .

Objectifs : dresser un état des connaissances sur les résines et leur cimentation.



Chapitre 2 : étude des résines échangeuses d'ions

Systèmes étudiés : résines cationiques sous forme Na^+ , Ca^{2+} ou K^+ dans des électrolytes plus ou moins concentrés.

Objectifs :

- présenter les caractéristiques physico-chimiques des résines étudiées,
- quantifier leur variation volumique ou leur pression de gonflement (lorsque les déformations sont empêchées) lorsqu'elles sont soumises à un échange ionique et/ou à une variation de pression osmotique,
- développer un modèle permettant de prévoir les échanges d'ions lorsque les résines sont placées dans une solution contenant un mélange de cations.



Chapitre 3 : étude de l'évolution physico-chimique d'une pâte de C_3S contenant des résines sous forme Na^+

Systèmes étudiés : pâte de C_3S , pâte de C_3S + REI- Na^+ .

Objectifs :

- quantifier les variations volumiques d'une pâte de C_3S + REI- Na^+ ,
- déterminer l'influence des REI sur l'hydratation du C_3S ,
- discuter de l'origine du gonflement d'une pâte de C_3S + REI- Na^+ .



Chapitre 4 : influence des REI sur l'hydratation des ciments CEM I et CEM III/C

Systèmes étudiés : pâte de CEM I, pâte de CEM I + REI- Na^+ , CEM I + REI- Ca^{2+} , pâte de CEM III/C, CEM III/C + REI- Na^+ .

Objectifs :

- comparer les systèmes $\{\text{C}_3\text{S} + \text{REI-}\text{Na}^+\}$ et $\{\text{CEM I} + \text{REI-}\text{Na}^+\}$,
- déterminer l'influence de la forme ionique des REI (Na^+ ou Ca^{2+}) sur l'évolution d'un enrobé à base de CEM I,
- expliquer la meilleure stabilité des enrobés à base de CEM III/C.

CHAPITRE I : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

Sommaire

1. Les résines échangeuses d'ions
 2. Les ciments silico-calciques
 3. La cimentation de résines échangeuses d'ions
-

Les résines échangeuses d'ions (REI) sont largement utilisées dans l'industrie nucléaire pour décontaminer certains effluents radioactifs. Après utilisation, elles constituent un déchet qu'il faut conditionner. Dans ce travail, la matrice de référence pour l'enrobage de ces résines est la matrice cimentaire. Avant de s'intéresser aux éventuelles interactions entre les résines et la matrice cimentaire, il convient dans un premier temps de réaliser un **état des connaissances actuelles sur le comportement des résines échangeuses d'ions en milieu cimentaire**.

L'objectif de la première partie de ce chapitre est donc de définir les résines échangeuses d'ions, et de déterminer les paramètres responsables de leur variation volumique dans différentes solutions.

Les ciments silico-calciques qui font l'objet de notre étude sont ensuite présentés dans la deuxième partie. Leurs caractéristiques sont rappelées de même que leur processus d'hydratation. Nous nous intéresserons également à l'influence de l'ajout de laitier de haut fourneau, tant sur la nature des hydrates formés que sur la microstructure du matériau obtenu.

Enfin, la dernière partie est consacrée à une présentation des difficultés associées à la cimentation des REI et des différentes solutions apportées depuis une trentaine d'années pour les résoudre.

Ce chapitre se termine par un récapitulatif des données de la littérature intéressantes pour notre étude et dégage les principales questions qui seront abordées dans la suite de la thèse.

Objectifs :

- Présenter les résines échangeuses d'ions, leur structure, leurs principales caractéristiques ainsi que les différents paramètres à l'origine de leur variation volumique.
- Présenter les ciments silico-calciques ainsi que les processus mis en jeu lors de leur hydratation.
- Décrire l'influence de l'ajout de laitier de haut fourneau sur la nature des hydrates formés et la microstructure du matériau obtenu.
- Présenter les difficultés associées à la cimentation des résines et les solutions apportées depuis une trentaine d'années pour les résoudre.

1. LES RESINES ECHANGEUSES D'IONS

Cette première partie bibliographique s'intéresse aux résines échangeuses d'ions (REI). Nous y décrivons leur structure, leur procédé de fabrication, leurs principales caractéristiques, ainsi que leurs utilisations. L'un des objectifs de nos travaux de recherche étant de comprendre les expansions observées pour certains enrobés de REI, nous verrons dans quels cas une variation du volume des résines a déjà été observé en décrivant leur comportement dans différents électrolytes.

1.1. Qu'est ce qu'une REI ?

1.1.1 Structure et utilisation des REI

Les Résines Echangeuses d'Ions, notées REI, sont des échangeurs d'ions artificiels de nature organique, constitués d'un **réseau macromoléculaire** sur lequel sont fixés des **groupements actifs ionisables** (groupements fonctionnels). Le réseau macromoléculaire constitue le squelette de la résine et lui confère sa résistance mécanique, tandis que les groupements fonctionnels confèrent à la résine la propriété d'échangeur ionique.

On distingue deux catégories de résines selon la nature des groupements fonctionnels fixés sur le squelette polymérique :

- les résines cationiques (ou échangeuses de cations) faiblement ou fortement acides qui fixent les cations. Dans ce cas, le groupement fonctionnel est de type anionique ;
- les résines anioniques (ou échangeuses d'anions) faiblement ou fortement basiques qui fixent les anions. Dans ce cas, le groupement fonctionnel est de type cationique.

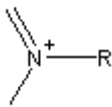
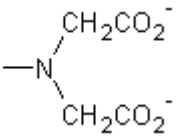
Remarque : les ions fixés sur les résines sont aussi appelés « contre-ions ».

Le Tableau 1 référence les principales résines échangeuses d'ions utilisées dans l'industrie. Pour chacune d'elles, le groupement fonctionnel est précisé.

Dans la suite du mémoire, nous nous intéresserons plus particulièrement aux résines les plus communément employées en milieu nucléaire. Il s'agit des résines possédant un squelette de type styrène-divinylbenzène sur lequel sont greffés des groupements sulfoniques (résines cationiques) ou ammonium quaternaire (résines anioniques).

La Figure 2 représente la structure des résines cationiques que nous utiliserons dans ce mémoire.

Tableau 1 : Principales résines échangeuses d'ions (Tremillon, 1965)

Résines échangeuses de cations		Résines échangeuses d'anions	
Réseau macromoléculaire + groupement fonctionnel	Groupement fonctionnel	Réseau macromoléculaire + groupement fonctionnel	Groupement fonctionnel
Polystyrène-sulfoné (co-polymère styrène + divinylbenzène sulfoné)	$-\text{SO}_3^-$	Polystyrène-ammonium quaternaire	$-\text{N}^+\text{R}_3$ $-\text{N}^+(\text{R}'\text{OH})\text{R}_2$ 
Polyméthacrylate et polyacrylate	$-\text{CO}_2^-$	Polystyrène-sulfonium	$-\text{S}^+\text{R}_2$
Polystyrène-aminodiacétate			
Poly-alkylphosphonates	$-\text{PO}_3^{2-}$		

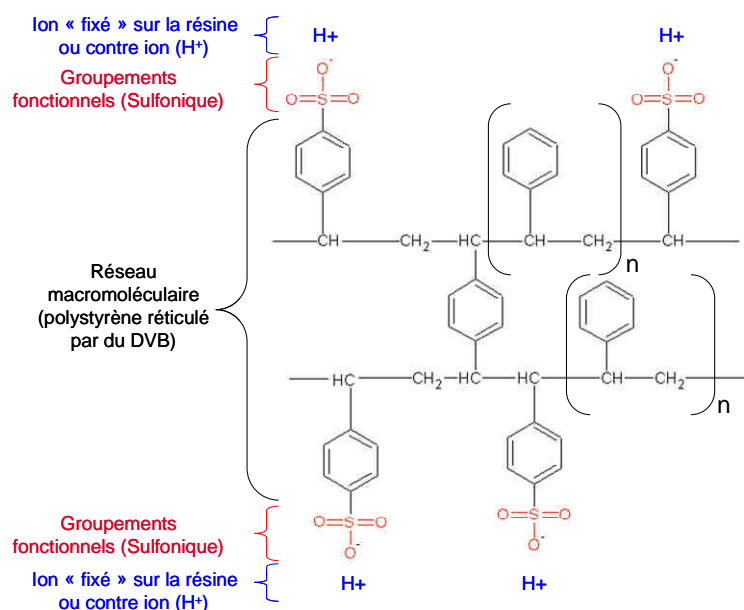


Figure 2 : Structure d'une résine cationique de type polystyrénique réticulée par du divinylbenzène et fonctionnalisée avec des groupements sulfoniques sur lesquels sont « fixés » des contre-ions H^+ (= résine sous forme H^+).

1.1.2 Fabrication des REI

La plupart des résines sont issues de réactions de polymérisation. Dans le cas des résines avec des groupements sulfonate et ammonium quaternaire, le procédé de fabrication s'effectue en deux étapes (D'Alelio, 1944).

Le squelette de la résine est d'abord obtenu à partir de styrène et de divinylbenzène (DVB) co-polymérisés en suspension avec un catalyseur d'activation, le plus souvent un peroxyde

organique. La polymérisation du styrène permet la formation de chaînes polymérisées linéaires, tandis que l'ajout de divinylbenzène provoque l'apparition de ramifications. Le polymère se réticule et devient alors totalement insoluble. Le réseau tridimensionnel est d'autant plus ramifié, c'est-à-dire d'autant moins poreux et donc d'autant plus résistant, que la proportion de divinylbenzène est plus élevée. Cette co-polymérisation conduit à la formation de billes chimiquement inertes de polystyrène-divinylbenzène. La forme sphérique des résines est due à la formation de gouttelettes d'oligomères qui se forment dans la suspension et qui croissent jusqu'à former ces billes.

La fixation des groupements actifs ionisables se fait ensuite par sulfonation (REI cationiques), ou par chlorométhylation puis amination (REI anioniques).

1.1.3 Caractéristiques des REI

Les principales caractéristiques d'une résine échangeuse d'ions sont les suivantes.

➤ Le type

La résine est soit de type cationique et fixe les cations, soit de type anionique et fixe les anions.

➤ La forme ionique

La forme ionique de la résine est déterminée par la nature des ions fixés sur les groupements fonctionnels. Dans la suite du mémoire, on dira par exemple que la résine est sous forme sodium lorsque la résine fixe sur son squelette des ions sodium.

➤ La nature chimique du squelette et son taux de réticulation

Le taux de réticulation correspond au pourcentage en masse de DVB dans le squelette. Plus celui-ci est important, plus le squelette est rigide.

➤ La granularité

Les REI se présentent en général sous forme de petites billes (diamètre de 500 à 700 μm) éventuellement broyées (taille de l'ordre de 100 μm).

➤ La porosité du squelette

La porosité des résines dépend de leur taux de réticulation. Plus la résine est réticulée (c'est-à-dire plus la proportion de DVB est élevée), plus le réseau tridimensionnel devient serré, et moins la porosité est importante.

Un agent porogène peut également être ajouté lors de la polymérisation du squelette (heptane, acides gras saturés, etc.) pour créer une porosité artificielle. Cette substance se mélange aux monomères sans pour autant polymériser et laisse après élimination une porosité de l'ordre de 100 nm. Les résines ainsi obtenues sont appelées résines macroporeuses. Les autres résines avec une porosité « naturelle » sont dites de type gel. Pour compenser l'effet négatif de la porosité sur la résistance mécanique, les résines macroporeuses sont souvent plus fortement réticulées que les résines de type gel.

➤ La capacité d'échange ionique

Pour une quantité donnée de résine, il y a un nombre précis de groupements fonctionnels : c'est la capacité d'échange de la résine. Il s'agit du nombre de moles d'ions monovalents

théorique que peut fixer une résine. La capacité d'échange est souvent rapportée à la masse de résine sèche ou à son volume. Dans la suite du mémoire, la capacité d'échange sera exprimée en mol/g de REI sèche.

Remarque : Dans l'ensemble de l'étude, les phénomènes de diffusion étant négligés, nous considérerons que cette capacité d'échange est toujours atteinte lors des différents échanges ioniques.

➤ La densité

La densité des résines se situe généralement entre 1,02 et 1,12 pour les échangeurs d'anions et entre 1,13 et 1,38 pour les résines échangeuses de cations.

1.2. Comportement des REI dans des solutions aqueuses

1.2.1 Propriétés des REI dans l'eau

1.2.1.1 Ionisation et gonflement de la résine par l'eau

Dans une résine échangeuse d'ions, les groupements fonctionnels et les ions qui y sont fixés sont solvatés : la résine contient ainsi toujours une certaine quantité d'eau (environ 50 % en masse pour une résine commerciale). Par exemple, dans le cas d'une résine cationique possédant un squelette de type styrène-divinylbenzène sur lequel sont greffés des groupements sulfoniques, les groupements fonctionnels sont complètement ionisés sous forme SO_3^- . Les ions SO_3^- liés à la résine restent fixes, alors que les contre-ions H^+ retenus par des forces électrostatiques peuvent se déplacer dans le grain de résine. On peut ainsi considérer que dans la résine humide, il existe une solution très concentrée dont le soluté est constitué par les contre-ions.

Lorsque la résine est placée dans de l'eau (Figure 3), les molécules d'eau pénètrent dans le grain de résine afin de diluer la solution interne très concentrée et équilibrer les potentiels chimiques des deux solutions (interne et externe à la résine). Cette pénétration d'eau s'accompagne d'un gonflement des grains de résine. La résine atteint son volume d'équilibre lorsque la pression osmotique générée par la différence de potentiel chimique égale la pression mécanique résultant de la déformation de la résine.

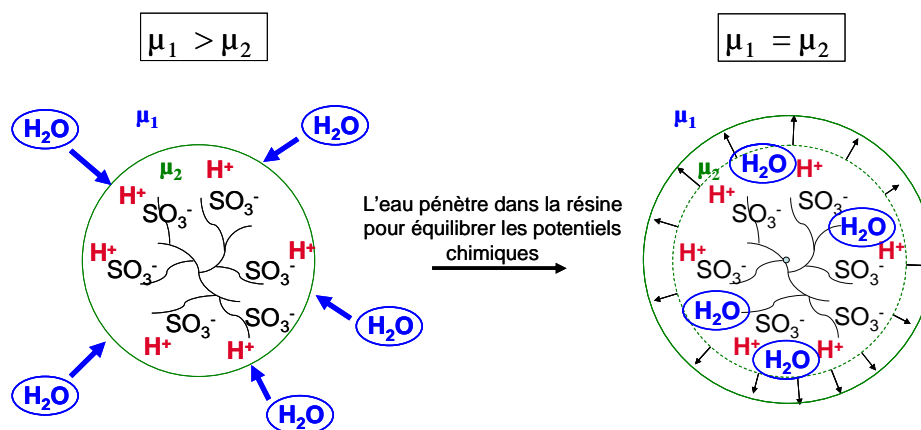


Figure 3 : Schématisation de la pénétration de l'eau dans une résine polystyrène-sulfonate (sous forme H^+) lorsque celle-ci est placée dans de l'eau – Gonflement de la résine.

Les pressions générées par un compact de REI broyées préalablement séchées à différentes hygrométries (5 %, 30 % et 70 % d'humidité relative) ont été mesurées lors de leur resaturation par l'eau en milieu contraint dans des cellules adaptées. Ces pressions peuvent atteindre plusieurs MPa (Figure 4).

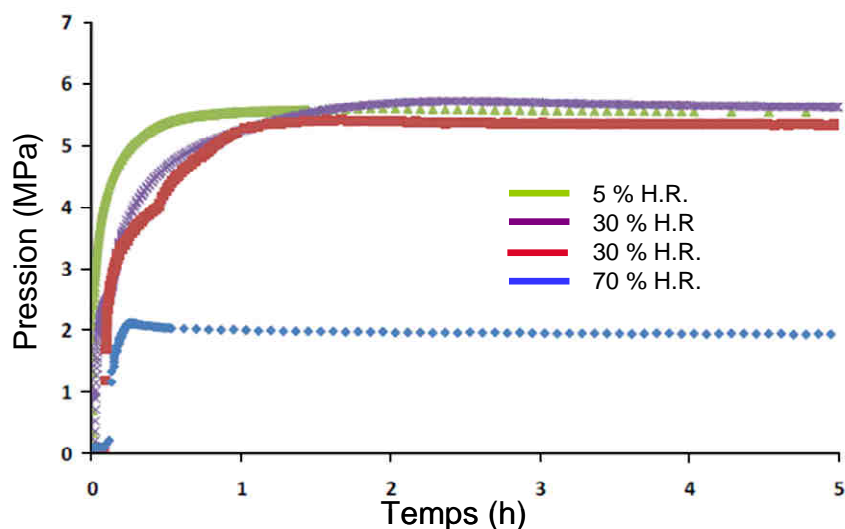


Figure 4 : Pression générée par un compact de résines broyées MB400 préalablement séchées à différentes hygrométries (5 %, 30 % et 70 % d'humidité relative – H.R.) lors de leur resaturation par l'eau en milieu contraint (Données P. Le Bescop).

1.2.1.2 Influence de différents paramètres sur le gonflement des REI dans l'eau

Le gonflement de la résine dans l'eau dépend de deux facteurs :

- la porosité de la résine,
- la solvation des groupements fonctionnels greffés sur la REI et des ions qui y sont fixés.

Nous allons détailler l'influence de ces deux facteurs qui dépend de certaines caractéristiques des résines.

➤ Influence de la porosité de la résine

Le gonflement de la résine dépend dans un premier temps de sa porosité, c'est à dire de son taux de réticulation. Plus la porosité est élevée, moins le réseau est rigide, et plus l'eau peut s'insérer facilement à l'intérieur du grain. Le volume des résines faiblement réticulées (taux de réticulation compris entre 0,5 et 2 %) peut être multiplié par un facteur 5 à 10 après immersion sous eau contre un facteur 1,5 pour des résines fortement réticulées (entre 15 et 20 %). La Figure 5 présente la variation de volume équivalent d'une résine sulfonate en fonction de son taux de réticulation et le Tableau 2, la masse d'eau absorbée par 1 g de résine acide sèche.

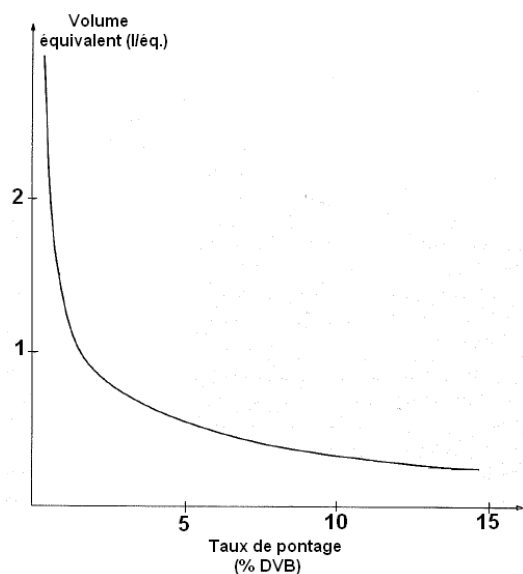


Figure 5 : Influence du taux de réticulation sur le volume équivalent d'une REI polystyrène-sulfonate sous forme H^+ dans l'eau (Helfferich, 1962).

Tableau 2 : Influence du taux de réticulation sur la masse d'eau absorbée par deux résines acides sous forme H^+ placées dans l'eau

Taux de pontage	Masse d'eau absorbée (en g par g de résine acide sèche)	
	REI polystyrène	REI poly-méthacrylate (Howe and Kitchener, 1955)
0,5		5,5
1		4
2	5,35 ¹	2,8
4	2,15 ² ; 2,5 ¹	1,8
8	1,0 ² ; 1,4 ¹	1,2
12		1,0
16	0,7 ²	0,8
25	0,4 ³	

¹ (Suryaraman and Walton, 1962) ² (Argersinger et al., 1950)

³ (Reichenberg and Mc Cauley, 1955)

➤ Influence de la solvation des groupements fonctionnels et des ions fixés sur la résine

Pour un taux de réticulation donné, le gonflement de la résine est d'autant plus important que la solvation des groupements fonctionnels et des ions fixés est élevée. Plus le nombre de molécules d'eau susceptibles de se lier aux groupements fonctionnels ou aux ions échangeables est important, plus la résine gonfle. Plus les ions hydratés sont volumineux, plus le volume apparent de la résine est important (Tableau 3).

Tableau 3 : Influence du taux de réticulation et de la nature des contre-ions sur le gonflement d'une résine cationique de type polystyrénique réticulée par du divinylbenzène (Riemann and Walton, 1970)

Taux de réticulation	Masse d'eau absorbée (en mg par méq de résine)				
	Résine sous forme H^+	Résine sous forme Li^+	Résine sous forme Na^+	Résine sous forme K^+	Résine sous forme Cs^+
2	943	625	513	500	345
4	417	357	303	294	233
8	219	196	172	167	144
12	145	130	115	112	100
16	128	119	99	95	86
24	96	80	71	69	59
a	9,0	6,0	4,2	3,0	2,5

a = rayon de l'ion hydraté considéré (Å)

La charge ionique des résines a également une influence sur leur gonflement puisque sur un même nombre de groupements fonctionnels, on fixe n fois moins d'ions de charge n que d'ions monovalents. Donc, pour un taux de réticulation donné, plus la charge de l'ion fixé est élevée, moins le gonflement de la résine est important. La Figure 6 présente l'influence de la

nature de la forme ionique sur le gonflement d'une REI polystyrène-sulfonate (Helfferich, 1962).

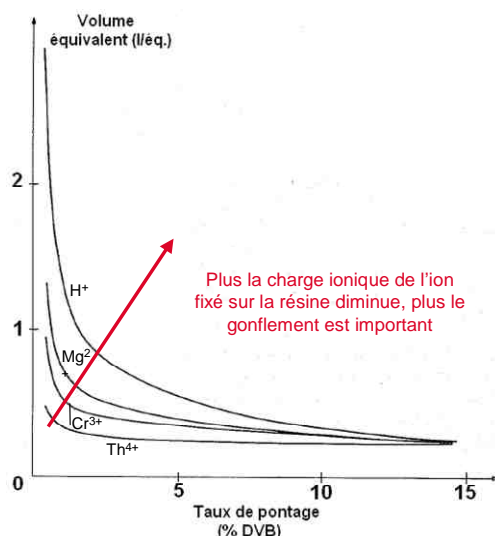


Figure 6 : Influence du taux de réticulation sur le volume équivalent dans l'eau d'une résine polystyrène-sulfonate sous différentes formes ioniques (Helfferich, 1962).

Enfin, le gonflement des résines étant essentiellement dû à la présence des groupements fonctionnels, il est d'autant plus important que la capacité d'échange de la résine est plus élevée (Tableau 4).

Tableau 4 : Influence de la capacité d'échange ionique sur la masse d'eau absorbée par une résine polystyrène-sulfonate sous forme NH_4^+ (Lindenbaum et al., 1959)

Capacité d'échange ionique (méq/g de résine sèche)	Masse d'eau absorbée (en g par g de résine sèche)	
	Taux de réticulation : 0,5 %	Taux de réticulation : 10 %
2,75	2,90	1,25
4,45	5,65	1,50
5,30	7,50	1,50

1.2.2 Propriétés des REI dans des solutions ioniques

Lorsqu'on place une résine dans une solution ionique, deux phénomènes peuvent se produire de façon simultanée :

- un échange peut se faire entre les ions initialement fixés sur les groupements fonctionnels de la résine et les ions de même signe présents dans la solution extérieure à la résine,
- des solutés peuvent pénétrer dans la résine jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre la solution interne à la résine et la solution externe (équilibre de Donnan).

1.2.2.1 L'échange d'ions

Comme son nom l'indique, la résine échangeuse d'ions peut échanger les ions fixés sur les groupements fonctionnels avec ceux présents dans la solution externe. Les équilibres de fixation des ions sur une résine sont différents suivant les ions considérés. Ceci est à la base

de l'utilisation des REI, qu'il s'agisse de séparer des ions comme en chromatographie ionique, ou de débarrasser une solution aqueuse d'ions gênants. Dans les deux cas, l'affinité de la résine pour les ions à fixer doit être plus forte que celle des ions initialement fixés sur la résine. C'est le cas par exemple pour une résine cationique de type polystyrène-sulfonate (notée R^-), initialement sous forme H^+ (RH), et mise en contact avec une solution aqueuse de chlorure de sodium contenant des ions sodium (Na^+). On observe alors la fixation du sodium sur la résine ainsi que la libération d'ions H^+ (Figure 7).

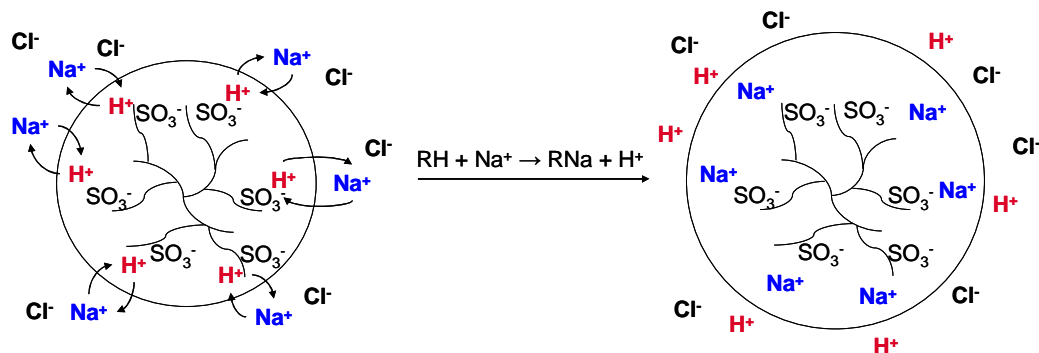
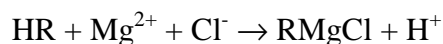
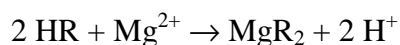


Figure 7 : Comportement d'une résine polystyrène-sulfonate initialement sous forme H^+ au contact d'une solution de NaCl – Echange d'ions.

L'échange est stoechiométrique pour les ions monovalents, mais il y a possibilité d'écart à la stoechiométrie pour les ions multivalents. Par exemple, une résine sulfonique sous forme H^+ traitée avec une solution de $MgCl_2$ peut fixer légèrement plus de magnésium que la moitié de la quantité d'ions H^+ relâchés (Tremillon, 1965). Ceci s'explique par l'occupation de certains sites d'échange par des paires d'ions $[Mg^{2+}, Cl^-]$:



L'affinité d'une résine pour un ion est d'autant plus grande que la densité de charge de ce dernier est élevée (Tremillon, 1965). Ainsi, l'affinité d'une résine cationique pour un cation augmente avec la charge de celui-ci ($Na^+ < Ca^{2+} < Al^{3+} < Th^{4+}$), et entre cations de même charge, l'affinité augmente généralement avec le numéro atomique Z de l'élément ($Li^+ < H^+ < Na^+ < NH_4^+ < K^+ < Rb^+ < Ag^+ < Tl^+$, $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$).

Au cours de l'échange d'ions, la configuration autour de chaque groupe actif des résines se modifie. Les ions fixés n'ont, en général, ni la même taille, ni surtout la même sphère d'hydratation que les ions déplacés. **Les grains de résine peuvent donc gonfler ou se contracter considérablement au cours de l'échange.** Comme vu précédemment dans l'eau, plus le taux de réticulation de la résine est important, plus le squelette est rigide et moins le phénomène d'expansion ou de contraction est important. De même, plus la capacité d'échange de la résine est faible, plus son volume est stable.

1.2.2.2 Les équilibres de Donnan

Si la solution mise au contact de la résine n'est pas ionique, ou si les ions échangeables dans la résine et dans la solution sont identiques, aucun échange ionique ne se produit, mais des

phénomènes de partage des solutés entre les deux phases peuvent tout de même avoir lieu. Ils répondent généralement à la dénomination **d'équilibres de Donnan**.

Pour rappeler brièvement le principe de ce phénomène, considérons par exemple une résine polystyrène-sulfonate initialement sous forme Na^+ au contact d'une solution aqueuse de chlorure de sodium, soluté ionique, et d'un soluté non ionique M. Il ne peut se produire d'échange de cations puisque le cation est le même, ici Na^+ , dans les deux phases (S = solution, R = résine). Toutefois, le chlorure de sodium peut pénétrer dans la résine par partage entre les deux phases :



La théorie de l'équilibre de Donnan, basée sur l'égalité des potentiels chimiques des espèces dans les deux phases, établit que :

$$(\text{Na}^+)_S(\text{Cl}^-)_S = (\text{Na}^+)_R(\text{Cl}^-)_R \quad (1)$$

les parenthèses désignant des activités, que l'on peut confondre en première approximation avec les concentrations.

Or le soluté étant totalement dissocié, on a en solution :

$$(\text{Na}^+)_S = (\text{Cl}^-)_S \quad (2)$$

Et dans la résine :

$$(\text{Na}^+)_R = (\text{Cl}^-)_R + C_E \quad (3)$$

(Il faut en effet tenir compte des ions Na^+ qui étaient initialement présents dans la résine)

C_E désignant la capacité d'échange, d'où (2) et (3) dans (1) :

$$(\text{Cl}^-)_S^2 = (\text{Cl}^-)_R^2 + C_E(\text{Cl}^-)_R \quad (4)$$

Ce qui entraîne:

$$(\text{Cl}^-)_S \gg (\text{Cl}^-)_R$$

D'après (4), l'écart entre $(\text{Cl}^-)_S$ et $(\text{Cl}^-)_R$ est d'autant plus grand que la capacité d'échange de la résine est élevée. Les groupements fonctionnels permettent donc dans une certaine mesure seulement la pénétration de NaCl à l'intérieur de la résine.

Par exemple, pour une REI de capacité d'échange égale à 5 meq.g^{-1} et une concentration en NaCl en solution de $0,1 \text{ mol/L}$, le partage du soluté ionique correspond à $0,04 \%$ de la capacité d'échange, ce qui est négligeable devant celle-ci. Pour des échangeurs d'ions de capacité élevée, il y a exclusion d'ions : les groupements fonctionnels ionisés excluent les ions de même signe de la phase stationnaire.

Les solutés non ioniques, et en particulier de très nombreuses molécules organiques, ne sont pas sujets à ce mécanisme d'exclusion et peuvent donc pénétrer dans le réseau macromoléculaire de l'échangeur. Le partage du soluté M entre les deux phases est caractérisé par un coefficient de distribution K_M :

$$K_M = (\text{M})_R / (\text{M})_S$$

et est régi par l'ensemble des interactions non ioniques, en particulier hydrophobes, auxquelles sont soumises les molécules M.

La pénétration de solutés dans la résine modifie elle aussi le gonflement de la résine. Si nous considérons l'exemple d'une résine sulfonique sous forme Na^+ gonflée dans l'eau pure et mise en présence d'une solution de chlorure de sodium, celui-ci pénètre très peu à l'intérieur de la résine. La pression osmotique de la solution est donc augmentée du fait de la présence de NaCl sans que celle de la résine ait notablement changé. En conséquence, des molécules d'eau vont quitter la résine pour revenir à la solution, et le volume de la résine diminue.

Cette diminution de volume est d'autant plus importante que la pénétration de soluté est faible, pour une solution de concentration déterminée. Ainsi, l'acide acétique, électrolyte faible qui se partage entre les deux phases d'une façon sensiblement équivalente, ne crée pas une différence de pression importante et le volume de la résine change peu.

1.3. Comportement des REI dans différentes conditions

1.3.1 Comportement des REI en phase gazeuse

Lorsqu'une résine sous une forme ionique donnée est placée dans l'air, **des molécules d'eau peuvent se sorber sur les groupements fonctionnels ionisés et les contre-ions**. La quantité d'eau sorbée par la résine dépend fortement de la pression partielle de vapeur d'eau dans la phase gazeuse, qui est la force motrice de la sorption. La Figure 8 présente la quantité d'eau sorbée par une résine de type polystyrène-sulfonate gel en fonction de l'humidité relative (P_w/P). Comme vu précédemment, plusieurs paramètres ont une influence sur cette quantité d'eau sorbée : le type de résine, son taux de réticulation (Figure 8), sa capacité d'échange, et sa forme ionique (Tremillon, 1965), (Helfferich, 1962).

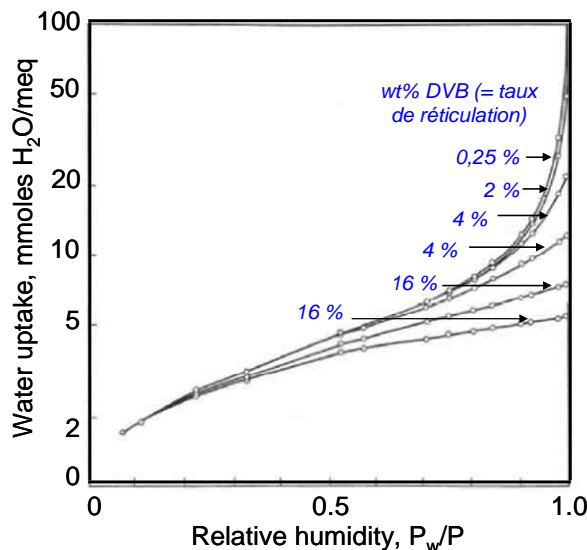


Figure 8 : Isothermes de sorption de l'eau vapeur sur des résines échangeuses de cations de type polystyrène-sulfonate gel. Représentation de la quantité d'eau sorbée en fonction de l'humidité relative (P_w/P) pour différents taux de réticulation (% DVB) (Helfferich, 1962).

1.3.2 Comportement des REI en température

En ce qui concerne la stabilité en température des résines les plus communément employées en milieu nucléaire (type styrène-divinylbenzène sur lequel sont greffés des groupements sulfoniques ou ammonium quaternaire), les résines cationiques sont les plus stables (Roy and Idorn, 1982). En effet, elles ne se dégradent pas jusqu'à des températures de 120°C (voire

160°C pour certaines références). En revanche, les résines anioniques sont plus sensibles à la température. Pour des températures relativement basses (à partir de 60°C pour des résines sous forme OH⁻, ou 80°C pour des résines sous forme Cl⁻), la capacité d'échange de la résine peut être altérée par dégradation des groupements fonctionnels. Selon la réaction d'Hoffmann (Figure 9). Il est à noter que de telles températures peuvent être transitoirement rencontrées au cœur de matériaux cimentaires massifs pendant l'hydratation.

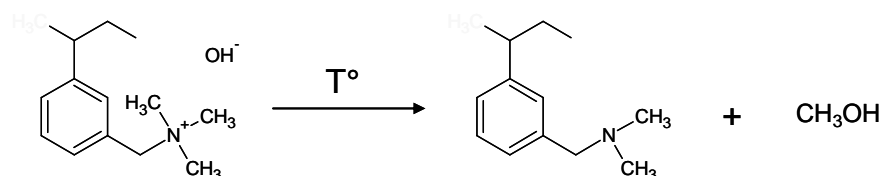


Figure 9 : Réaction de dégradation d'Hoffmann sur une résine polystyrène-sulfonate sur laquelle sont fixés des groupements ammonium quaternaire (Roy and Idorn, 1982)

1.3.3 Comportement des REI sous irradiation

Les résines cationiques sont plus résistantes à l'irradiation que les résines anioniques : les premières supportent, en présence d'eau, des doses jusqu'à environ 1-10 MGy, tandis que les secondes subissent des dégradations importantes pour des doses supérieures à 0,1-1 MGy (Figure 10) (Gangwer, 1977), (Marsh, 1993).

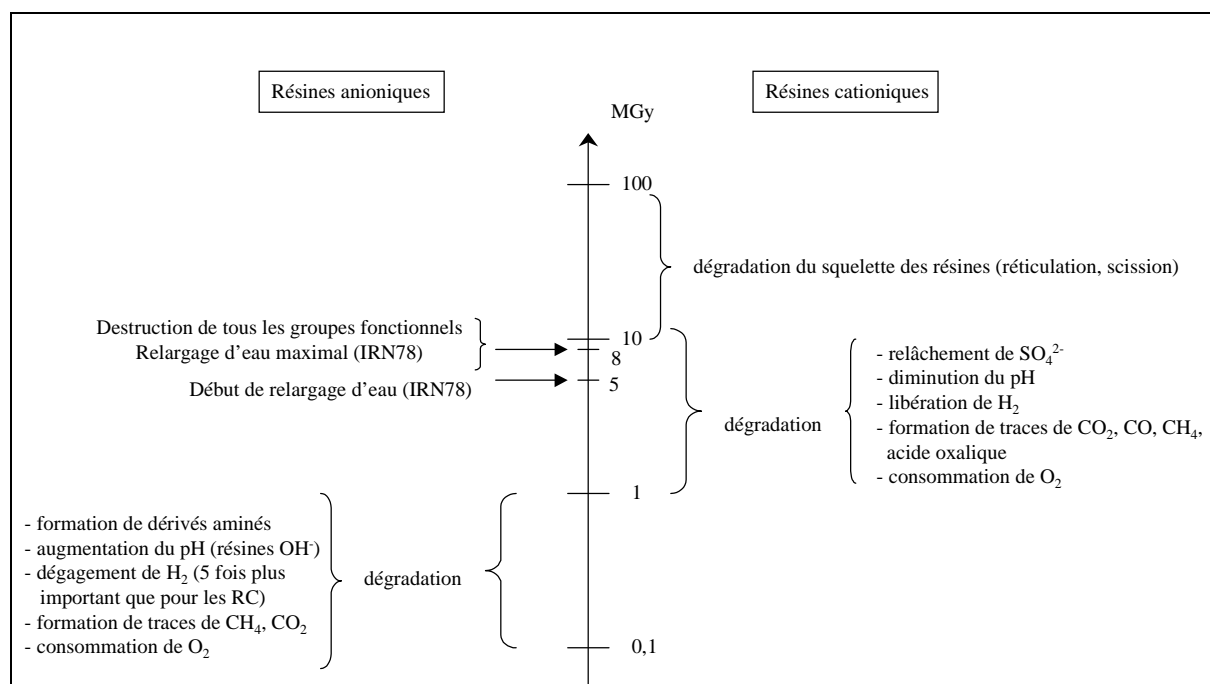


Figure 10 : Récapitulatif de l'effet de l'irradiation γ externe sur les résines anioniques et cationiques en présence d'eau et en cellule étanche à l'air (Cau Dit Coumes, 1999)

L'irradiation provoque une chute de la capacité d'échange des résines : il y a rupture des groupements fonctionnels et relargage en solution des contre-ions associés (et en particulier des radionucléides). Les produits de dégradation suivants ont été identifiés : sulfates et dioxyde de soufre provenant des groupements sulfonés, ammoniac, mono-, di- ou triméthylamine issus des groupements tétraméthylammonium (Marsh, 1993), (Swyler, 1983), (Van Loon, 1995). Par ailleurs, la dégradation des résines cationiques hydratées

s'accompagne d'une acidification de la solution (Swyler, 1984). Les rendements de formation des produits sont indépendants du débit de dose, mais fonction de la dose intégrée.

En présence d'eau, le principal mécanisme mis en jeu comporte la rupture radiolytique directe du groupement fonctionnel, suivie de l'hydrolyse des radicaux formés.

Un phénomène important est observé lors de l'irradiation de résines échangeuses d'anions à des doses supérieures à 3.10^6 Gy (Amberlite IRN 78) : le relargage d'eau par les résines, accompagné d'une possible contraction des grains (ce dernier point est toutefois controversé). Cette libération d'eau pourrait résulter de l'augmentation de l'hydrophobie des résines suite au départ des groupes fonctionnels polaires, ainsi que d'une réticulation du squelette. Elle est accrue lorsque les résines anioniques sont irradiées en présence de résines cationiques (Swyler, 1983), (Van Loon, 1995), (Hall, 1963).

L'irradiation des résines s'accompagne d'une consommation rapide de l'oxygène gazeux et d'une libération de gaz de radiolyse : de l'hydrogène, provenant pour une part importante de la radiolyse de l'eau, et des traces de CO, CO₂, CH₄ résultant d'un début de dégradation du squelette des résines.

Du fait de sa structure aromatique, le copolymère de styrène-divinylbenzène résiste relativement bien à l'irradiation. En l'absence d'oxygène, les réactions de réticulation l'emportent sur les réactions de dégradation. En milieu oxydant cependant, ces dernières deviennent importantes et semblent provoquer une agglomération des résines.

1.4. Gestion des REI usagées dans l'industrie nucléaire

Les résines échangeuses d'ions sont largement utilisées dans l'industrie nucléaire afin de décontaminer les circuits primaires et secondaires des réacteurs ainsi que les piscines de stockage des combustibles irradiés (AIEA, 2002). Après usage, ces résines constituent un déchet contaminé qui est géré de façon variable selon les pays et les installations : entreposage en cuve en attente d'une solution définitive, conditionnement sans enrobage dans des conteneurs haute intégrité, minéralisation (thermique, chimique) (Srinivas et al., 1994), et enrobage dans différentes matrices. Les matrices d'enrobage existantes sont : le bitume (Valkiainen et al., 1985), les polymères (époxyde), les verres (Bradley et al., 1980), (Hamodi et al., 2012), et le ciment. Les bitumes par exemple sont intéressants pour leur taux d'incorporation élevés et la limitation de la pénétration de l'eau. Cependant, la faible température de fusion du bitume et les risques d'incendie qui y sont liés ont contraint de nombreux pays à ne pas choisir cette voie. Les matrices époxydes sont intéressantes car elles minimisent les interactions avec les résines. En revanche, la tenue sous irradiation est mauvaise et lorsque les résines contiennent trop d'eau, il y a risque de moussage lors de l'élaboration de l'enrobé.

Par rapport aux autres matrices d'enrobage, le ciment présente l'avantage d'une mise en œuvre simple, à température ambiante avec des produits peu onéreux et largement disponibles. Le déchet final est incombustible et possède une bonne stabilité vis-à-vis des rayonnements ionisants pour des déchets de faible et moyenne activité.

Cependant, certains problèmes limitent le taux d'incorporation des résines dans le ciment. Nous verrons dans la partie 3 de ce chapitre quelles sont ces difficultés et quelles peuvent être les solutions envisagées pour augmenter ce taux d'incorporation.

En résumé

Les résines échangeuses d'ions sont des échangeurs d'ions artificiels de nature organique, constituées d'un réseau macromoléculaire sur lequel sont fixés des groupements actifs ionisables. Une REI se définit par : le type, la forme ionique, la nature chimique du squelette et son taux de réticulation, la granularité, la porosité du squelette, la capacité d'échange et la densité.

Selon le milieu dans lequel elles sont placées, les REI peuvent gonfler ou se contracter.

Les variations dimensionnelles des REI résultent :

- de flux d'eau qui entrent ou sortent de la résine en fonction de la concentration de la solution externe à la résine
- d'échanges ioniques,
- de la pénétration de solutés dans la résine.

Le gonflement des REI sera d'autant plus important que :

- le taux de réticulation de la résine sera faible,
- la solvation des groupements fonctionnels ou des ions fixés sera élevée,
- la capacité d'échange ionique sera importante.

2. LES CIMENTS SILICO-CALCIQUES

En préalable à l'étude des enrobés cimentaires de REI, il importe de préciser les processus mis en jeu lors de l'hydratation du ciment Portland. Cette deuxième partie présente donc dans un premier temps les réactions d'hydratation des phases principales du clinker. L'influence de l'ajout de laitier de haut fourneau est ensuite abordée, tant sur la nature des hydrates formés que sur la microstructure du matériau obtenu.

2.1. Qu'est-ce qu'un ciment ?

Le ciment est un liant hydraulique constitué de poudres minérales. Il réagit avec l'eau en donnant des hydrates stables qui lui confèrent une résistance mécanique. Les réactions d'hydratation du ciment conduisent à la formation d'une pâte durcissant progressivement à l'air ou dans l'eau.

Le ciment le plus communément employé dans les installations industrielles de conditionnement de déchets est de type Portland. Il résulte du broyage du clinker, roche artificielle élaborée vers 1450°C à partir de calcaire (80 %) et d'argile (20 %). A haute température, les éléments chimiques se recombinent pour donner les quatre phases cristallines principales suivantes :

- silicate tricalcique (Ca_3SiO_5 ou C_3S) également dénommé alite (50 à 70 % du clinker),
- silicate dicalcique (Ca_2SiO_4 ou C_2S) appelé bélite (5 à 25 % du clinker),
- aluminate tricalcique ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ou C_3A) (2 à 12 % du clinker),
- alumino-ferrite tétracalcique ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ ou C_4AF) (0 à 15 % du clinker).

Une petite quantité de sulfate de calcium (de 3 à 5 %) est ajoutée lors du broyage comme régulateur de prise.

Afin de réduire la production du CO_2 résultant de la fabrication du ciment, une partie du clinker peut être remplacée par d'autres éléments minéraux :

- des ajouts de type réactif, capables de prendre part aux réactions d'hydratation (ajouts pouzzolaniques, laitier, etc.)
- des ajouts de type non réactif, capables de réduire l'espacement entre les grains, améliorant ainsi la compacité de l'arrangement granulaire. Ces ajouts sont généralement appelés fillers.

Ces additions minérales conduisent à différentes compositions de ciment qui font l'objet d'une normalisation (Norme européenne EN 197-1) (Tableau 5).

Tableau 5 : Classification des ciments CEM I, CEM III et CEM V en fonction de leur composition selon la norme européenne EN 197-1).

Principaux types	Notations		Composition (% massique)					
			Clinker K	Laitier de haut fourneau S	Pouzzolanes			Constituants secondaires
					Naturelles P	Naturelles calcinées	Cendres volantes siliceuses V	
CEM I	Ciment Portland	CEM I	95 - 100	-	-	-	-	0 - 5
CEM III	Ciment de haut fourneau	CEM III/A	35 - 64	35 - 65	-	-	-	0 - 5
		CEM III/B	20 - 34	66 - 80	-	-	-	0 - 5
		CEM III/C	5 - 19	81 - 95	-	-	-	0 - 5
CEM V	Ciment composé	CEM V/A	40 - 64	18 - 30	18 - 30			0 - 5
		CEM V/B	20 - 38	31 - 50	31 - 50			0 - 5

2.2. Processus d'hydratation du ciment Portland

La notion d'hydratation regroupe la totalité des réactions chimiques mises en jeu entre le ciment et l'eau. Le processus est initié dès qu'il y a contact entre les deux phases.

Les mécanismes fondamentaux de l'hydratation du ciment ont été élucidés dès la fin du 19^{ème} siècle par Henri LE CHATELIER (1887). Il a notamment décrit trois étapes relatives à la prise du ciment :

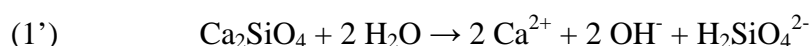
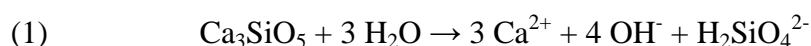
- la dissolution des constituants du ciment,
- la formation de solutions sursaturées par rapport aux différents hydrates,
- la précipitation et la cristallisation de ces hydrates dans les vides intergranulaires.

2.3. Réactions d'hydratation des phases principales du ciment Portland

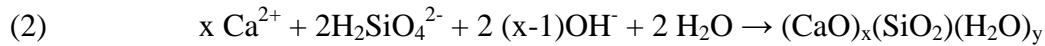
2.3.1 Hydratation des silicates de calcium

De nombreux travaux ont porté sur l'hydratation des silicates de calcium (Odler and Abdul-Maula, 1984) (Garrault-Gauffinet, 1998). Ces phases jouent un rôle important sur la prise et le durcissement de la pâte de ciment. L'hydratation du silicate tricalcique (ou dicalcique) procède selon trois réactions qui deviennent rapidement simultanées :

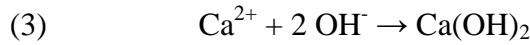
- dissolution du C₃S (ou C₂S) suivant la réaction :



- précipitation des hydrosilicates de calcium (C-S-H) :



- précipitation de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



En ce qui concerne la cinétique d'hydratation des silicates de calcium, trois étapes se distinguent sur la courbe d'avancement de la réaction d'hydratation du C_3S (déduite de l'évolution du flux de chaleur dégagé par le système réactionnel, lui-même obtenu par microcalorimétrie isotherme) (Figure 11) (Damidot et al., 1990).

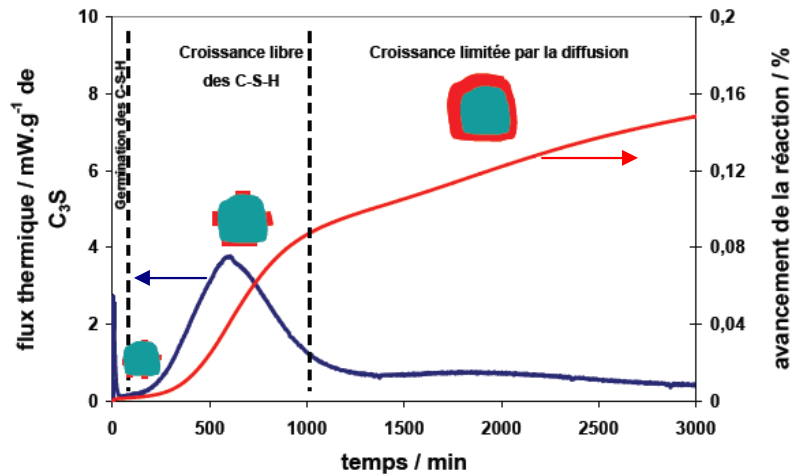


Figure 11 : Evolution du flux thermique et de l'avancement réactionnel lors de l'hydratation d'une pâte de silicate tricalcique (Rapport E/C = 0,5). Les différentes périodes de l'hydratation sont représentées ainsi que l'état de recouvrement des grains de silicate tricalcique par les particules de C-S-H en fonction de ces mêmes périodes (Garraut-Gauffinet, 1998)

La première période correspond à la germination des C-S-H.

Après la dissolution très rapide du C_3S (réaction 1), la solution s'enrichit en ions calcium, silicate et hydroxyde jusqu'à atteindre la sursaturation maximale par rapport aux hydrosilicates de calcium. Il y a alors formation de germes de C-S-H (réaction 2). La germination des C-S-H se fait préférentiellement de façon hétérogène sur la surface du grain de C_3S . Cette germination se produit quasi-immédiatement après le gâchage (sauf à très grand E/C).

La deuxième période, dite accélérée, est attribuée à la croissance libre des C-S-H à la surface des grains de C_3S . Cette croissance procède par agrégation de nouvelles particules de C-S-H autour des premiers germes. Il y a ainsi formation d'îlots qui se développent parallèlement et perpendiculairement par rapport à la surface des grains de C_3S , jusqu'à les recouvrir entièrement.

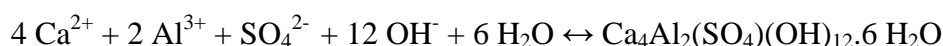
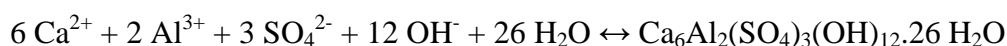
La dernière période, correspondant au ralentissement de l'hydratation, est due au recouvrement de la surface de l'anhydre par les hydrates. La réaction est alors contrôlée par la diffusion des réactifs à travers la couche de C-S-H formée.

2.3.2 Hydratation des phases aluminates

L'aluminate tricalcique C_3A et l'aluminoferrite tétracalcique C_4AF sont des phases extrêmement réactives en présence d'eau. La précipitation des hydroaluminates de calcium qui en résulte induit une rapide perte d'ouvrabilité de la pâte de ciment. On parle même de « prise éclair » dans le cas du C_3A . C'est pour éviter ce raidissement de la pâte que du sulfate de calcium est ajouté en petite quantité au clinker sous forme de gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, d'hémi-hydrate $CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$ ou d'anhydrite $CaSO_4$.

En l'absence de gypse, l'hydratation de l'aluminate tricalcique forme des hydroaluminates de calcium (C_2AH_8 , C_3AH_6 , C_4AH_{13}) et de l'hydroxyde d'aluminium ($Al(OH)_3$). Les phases C_2AH_8 et C_4AH_{13} sont des hydrates à base hexagonale thermodynamiquement instables qui évoluent en hydrates cubiques (C_3AH_6).

En présence de sulfate de calcium, le C_3A s'hydrate pour former de l'ettringite (phase de type AF_t) ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$) puis du monosulfoaluminate de calcium hydraté (phase de type AF_m) ($C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$) quand la source de sulfate de calcium est épuisée, selon les réactions :



L'alumino-ferrite tétracalcique C_4AF , quant à lui, est en réalité une solution solide dont la composition répond à la formule $C_2(A_xF_{1-x})$ pour x compris entre 0 et 0,7 (Ramachandran, 1995).

Le mécanisme d'hydratation du C_4AF est analogue à celui du C_3A , mais les réactions sont plus lentes. En présence d'eau, il forme les hydrates $C_2(A,F)H_8$ et $C_4(A,F)H_{13}$ (avec $(A,F) = (A_x, F_{1-x})$) qui évoluent en une phase thermodynamiquement stable $C_3(A,F)H_6$.

En présence de sulfate de calcium, l'hydratation du C_4AF est plus efficacement retardée que celle du C_3A . Il y a formation d'intermédiaires analogues à l'ettringite et au monosulfoaluminate (Fukuhara et al., 1981).

2.3.3 Hydratation du ciment Portland

L'hydratation du ciment Portland combine les réactions d'hydratation des principaux constituants du clinker. D'une manière générale, la réactivité, avec l'eau, des différentes phases minérales d'un ciment respecte l'ordre suivant : $C_3A > C_3S > C_2S \approx C_4AF$.

Cependant, la cinétique d'hydratation du ciment ne peut pas être déterminée par simple addition des cinétiques de ces phases. Les travaux de thèse d'Hélène Minard (Minard, 2003), portant sur l'étude de l'hydratation d'un mélange C_3S - C_3A -gypse-CH afin de simuler celle d'un ciment, ont permis de montrer que l'hydratation du C_3A est ralentie par la présence de C_3S . En revanche, celle du C_3S semble peu affectée par la présence du C_3A et par celle du gypse (Figure 12).

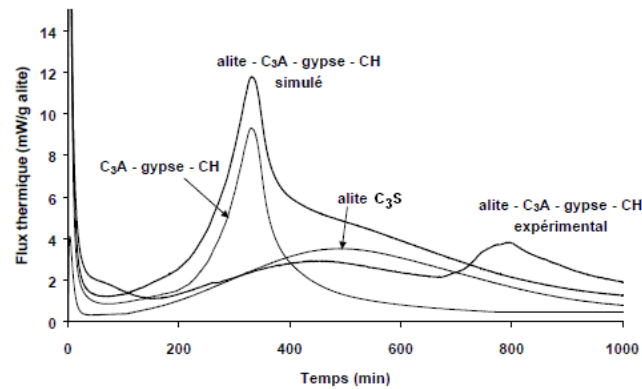


Figure 12 : Evolution temporelle du flux thermique pour (i) un mélange simulé {76% C_3S -17% C_3A -3%gypse-4%portlandite} obtenu à partir des résultats expérimentaux du C_3S pur et du système { C_3A -gypse-portlandite} et (ii) pour le même mélange obtenu expérimentalement à partir de l'hydratation de {76 % C_3S - 17 % C_3A - 3 % gypse - 4 % portlandite} dans l'eau à $E/C = 0,42$ (Minard, 2003).

2.4. Les ciments au laitier

2.4.1 Le laitier de haut fourneau - définition

Le laitier de haut fourneau est un résidu de l'industrie sidérurgique. Il est issu du refroidissement rapide des scories provenant de la fusion du minerai de fer. Le laitier est un composé vitreux majoritairement constitué de CaO , SiO_2 , Al_2O_3 et MgO (Tableau 6). Sa morphologie présente généralement une forme angulaire (Figure 13).

Tableau 6 : Composition chimique moyenne de laitier de haut fourneau (Chao, 2007)

Oxydes	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO
%	27 - 40	5 - 33	30 - 50	1 - 21	< 1	< 3	< 2

Oxydes	S	Na ₂ O + K ₂ O	Cl ⁻	F ⁻
%	< 3	1 - 3	0,19 – 0,26	0,09 – 0,23

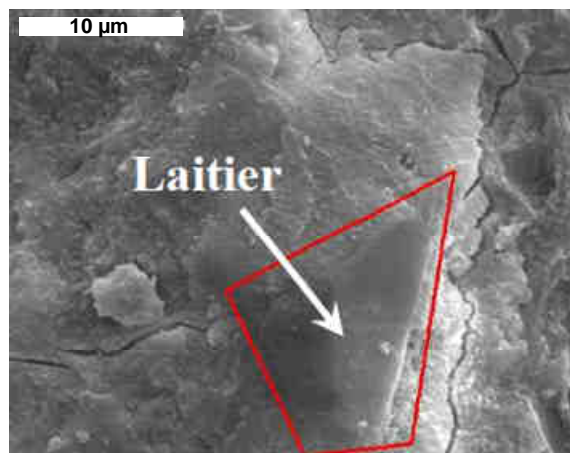


Figure 13 : Image MEB d'un grain de laitier de haut fourneau obtenue au sein d'une pâte de ciment CEM V hydratée (échéance non précisée) – (Chao, 2007).

Le diagramme de Keil (Figure 14) permet de situer le laitier vis-à-vis des autres liants hydrauliques et constituants pouvant entrer dans la formulation des ciments. La différence majeure en terme de composition par rapport au clinker Portland est la diminution du rapport Ca/Si ($\sim 1,0 - 1,1$) (Chen, 2007). Néanmoins, la composition élémentaire d'un laitier reste voisine de celle d'un ciment Portland.

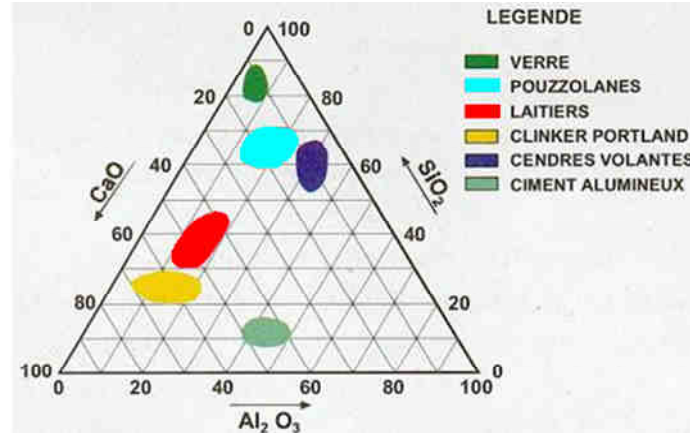


Figure 14 : Diagramme de Keil (Alexandre and Sebilleau, 1988)

2.4.2 Hydratation du laitier

Contrairement au clinker dont les réactions d'hydratation se déroulent suivant une attaque hydrolytique (H_2O), le laitier s'hydrate suite à des réactions de dissolution du verre par attaque hydroxylique (OH^-) (Van Rompaey, 2006). Cette différence fait que l'hydratation du laitier nécessite un activateur. L'activateur a pour objectif d'augmenter le pH de la solution afin de favoriser la dissolution de la silice qui est l'un des constituants majeurs du laitier.

Beaucoup de recherches ont été effectuées sur ces activateurs (Glukhovsky, 1980), (Puertas et al., 2004), (Haha et al., 2011), (Živica, 2007), (Gruskovnjak et al., 2006), (Chen, 2007), (Shi and Day, 1995). Les plus utilisés sont les suivants :

1. NaOH, KOH
2. Sels d'acides faibles non silicatés : M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF, etc.
3. Silicates: $M_2O.nSiO_2$
4. Aluminates : $M_2O.nAl_2O_3$
5. Aluminosilicates : $M_2O.Al_2O_3.(2-6)SiO_2$
6. Sels d'acides forts non silicatés : M_2SO_4
7. Ciment Portland

avec M : métal alcalin (Na ou K).

En ce qui concerne la cinétique d'hydratation du laitier activé par des alcalins, (Shi and Day, 1995) montre qu'elle dépend non seulement de la nature chimique des activateurs, mais aussi de leur concentration. En effet, selon l'activateur utilisé, l'évolution du flux thermique n'est pas la même (Figure 15). Par exemple, lorsque le laitier est activé avec du Na_2HPO_4 (type A), un seul pic exothermique correspondant à la dissolution du laitier est observé. En revanche lorsque le laitier est activé avec du NaOH, deux pics sont observés. Enfin, l'évolution du flux

thermique correspondant au laitier activé par une solution contenant Na_2SO_3 , Na_2CO_3 , Na_3PO_4 et NaF présente trois pics exothermiques dont deux avant la période d'inertie thermique (notée II sur la Figure 15).

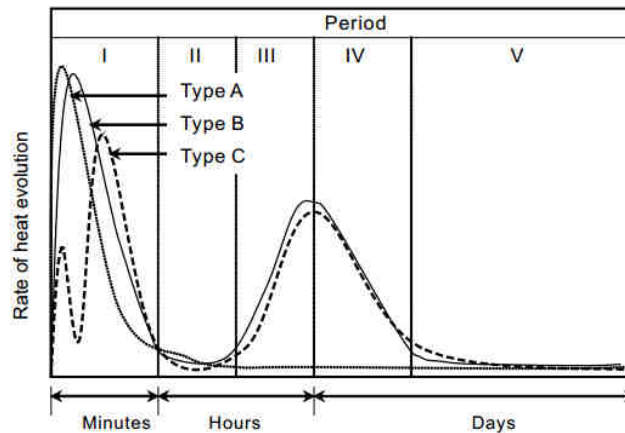


Figure 15 : Evolution du flux thermique lors de l'hydratation de laitier activé par trois types d'activateurs – A : Na_2HPO_4 , B : NaOH , C : solution contenant Na_2SO_3 , Na_2CO_3 , Na_3PO_4 et NaF (Shi and Day, 1995)

Parmi tous ces activateurs, celui qui est le plus utilisé est le ciment Portland.

2.4.3 Hydratation d'un ciment contenant du laitier

La substitution d'une certaine quantité de clinker Portland par du laitier a plusieurs intérêts. D'abord, elle permet de réduire la production de CO_2 résultant de la fabrication du ciment. Ensuite, elle permet de diminuer la chaleur dégagée lors de l'hydratation (Luke and Glasser, 1988), (Battagin, 1992), (Sakai et al., 1992b), (Kolani et al., 2012) (Figure 16).

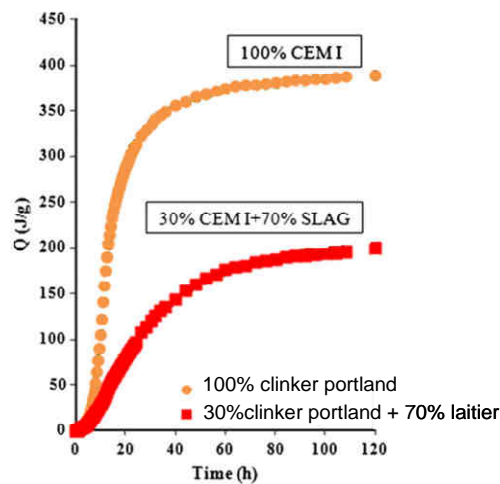


Figure 16 : Chaleur dégagée au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment CEM I et d'une pâte de ciment contenant 30wt% de clinker Portland et 70wt% de laitier (slag) – $E/C = 0,5$ (Kolani et al., 2012)

Les mécanismes d'hydratation d'un ciment contenant du laitier sont moins bien connus que ceux d'un ciment Portland ou de laitier activé par des alcalins. En effet, les réactions mises en jeu sont plus complexes car le ciment et le laitier s'hydratent simultanément et chacun d'eux a une influence sur l'hydratation de l'autre (Roy and Idorn, 1982).

Ainsi, dans le cas d'un ciment au laitier, l'hydratation se déroule en deux étapes : l'hydratation du clinker, suivie de l'hydratation du laitier. Il est admis que la seconde est induite par la première. En effet, les concentrations en hydroxyde de calcium atteintes lors de l'hydratation du clinker ainsi que la dissolution des alcalins présents dans le ciment conduisent à l'obtention d'un pH suffisamment basique pour permettre la dissolution du laitier.

2.4.3.1 Influence du laitier sur la réactivité des phases du clinker Portland

Selon (Kocaba, 2009), la présence de laitier dans les ciments n'a pas d'influence majeure sur l'hydratation du C_3S . En revanche celle du C_2S est retardée lorsqu'une partie du clinker est substituée par 40 % en masse de laitier (Figure 17).

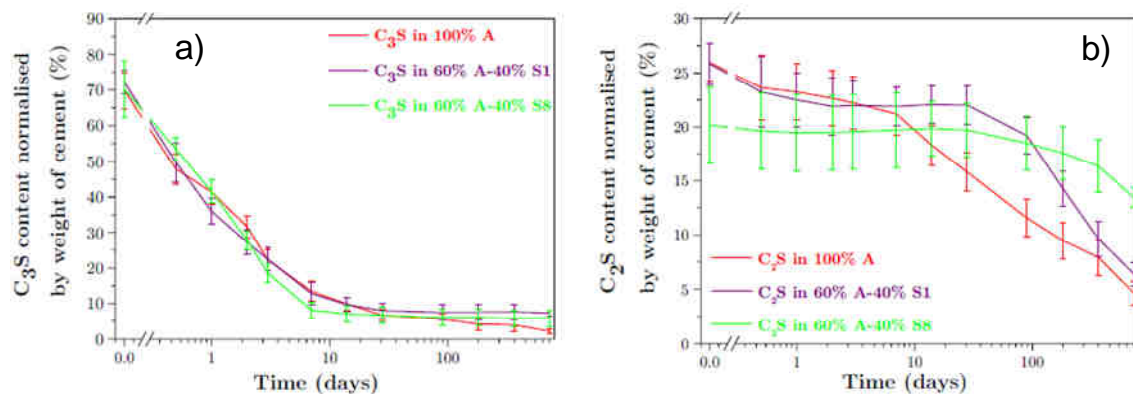


Figure 17 : Evolution du pourcentage massique de C_3S (a) et C_2S (b) au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment Portland (100 % A), et de deux pâtes de ciment Portland dans lesquelles 40wt% de clinker ont été substitués par deux laitiers différents (S1 et S8) – $E/C = 0,40$ (100 % A) et $E/C = 0,42$ (60 % A + 40 % S1/S8) – Analyses quantitatives par affinement Rietveld (Kocaba, 2009)

Les courbes d'évolution du flux de chaleur dégagé lors de l'hydratation de pâtes de ciment contenant du laitier montrent que la présence de laitier a une influence sur le pic n°3 correspondant à la forte reprise de dissolution du C_3A après épuisement du gypse (Figure 18). Ce pic est en effet plus intense et plus fin en présence de laitier.

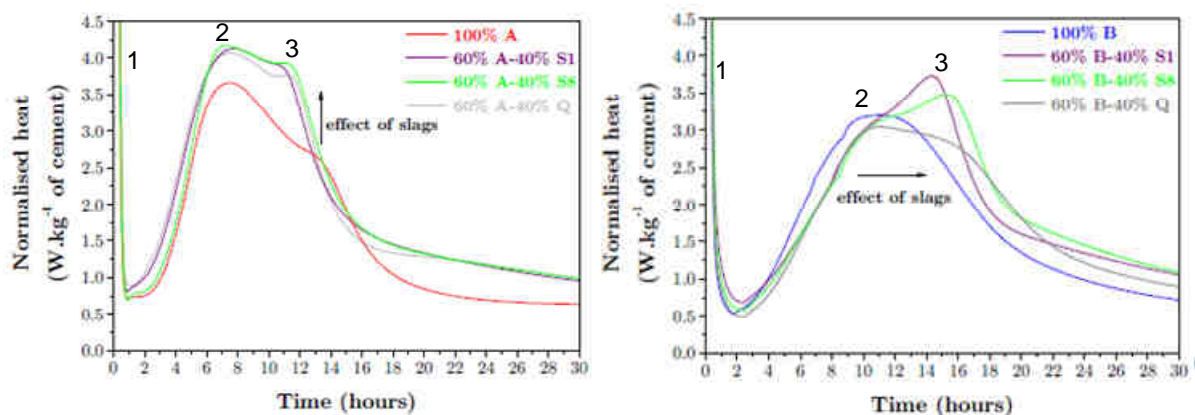


Figure 18 : Effet de l'ajout de 40% de laitier sur le flux de chaleur dégagé lors de l'hydratation de pâtes de ciment Portland (A et B) – $E/C = 0,40$ (100% A ou B) et $E/C = 0,42$ (60% A/B + 40% S1/S8).

Selon Kocaba, cet « affinement » du pic ne serait pas dû à une réaction du laitier, mais à un effet de filler, c'est-à-dire à un effet de surface de précipitation supplémentaire. Le Saout (Le Saout et al., 2006) met en évidence cet effet de filler sur ce pic n°3 en ajoutant des phases inertes dans une pâte de ciment Portland (Figure 19).

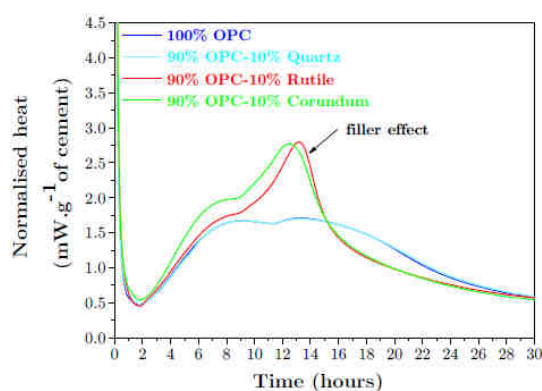


Figure 19 : Influence du type de filler sur le pic n°3 du flux de chaleur dégagé lors de l'hydratation d'une pâte de ciment Portland (Le Saout et al., 2006)

2.4.3.2 Vitesse d'hydratation du laitier et influence sur celle d'une pâte de ciment

Selon (Taylor, 1997) et (Kocaba, 2009), la vitesse d'hydratation du laitier dans un ciment au laitier est comparable à celle du C₂S dans une pâte de ciment Portland.

La substitution d'une partie du clinker par du laitier ralentit la vitesse d'hydratation de la pâte cimentaire car l'hydratation du laitier est induite par celle du clinker.

La vitesse d'hydratation du laitier peut cependant varier considérablement d'un laitier à l'autre. En effet, l'activité hydraulique du laitier dépend de plusieurs facteurs. Par exemple, les travaux de Escalante (Živica, 2007) montrent que, pour un ciment contenant 30 % de laitier, l'activité hydraulique du laitier augmente avec sa fraction vitreuse (Tableau 7).

Tableau 7 : Influence de la fraction vitreuse du laitier sur sa réactivité lors des 20 premiers jours d'hydratation de pâtes de ciment contenant 30wt% de laitier à 30°C - E/C = 0,5 (Živica, 2007)

Fraction vitreuse du laitier	% de laitier ayant réagi		
	7 jours	28 jours	180 jours
53,5 %	4	15	20
97 %	25	37	42

Escalante montre également que le pourcentage massique de laitier ayant réagi au cours des 6 premiers mois d'hydratation augmente avec la température du milieu (Figure 20). Beaucoup d'autres travaux confirment aussi cette influence de la température sur la réactivité du laitier (Luke and Glasser, 1988), (Battagin, 1992).

La réactivité du laitier dépend également de beaucoup d'autres facteurs. Citons par exemple la composition et la morphologie surfacique du laitier (Bougara et al., 2010), sa finesse (Binici et al., 2007), ou encore sa teneur dans la pâte de ciment (Živica, 2007), (Schäfer, 2004). La Figure 21 présente les degrés d'hydratation du laitier lors de l'hydratation d'une pâte de ciment contenant différentes teneurs en laitier : plus la teneur en laitier est importante, plus le degré d'hydratation du laitier à une échéance donnée est faible.

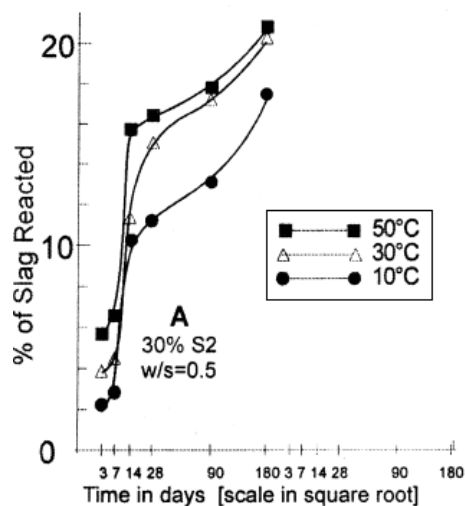


Figure 20 : Influence de la température sur la réactivité du laitier au cours des six premiers mois d'hydratation de pâtes de ciment Portland contenant 30 % de laitier – $E/C = 0,5$ (Živica, 2007)

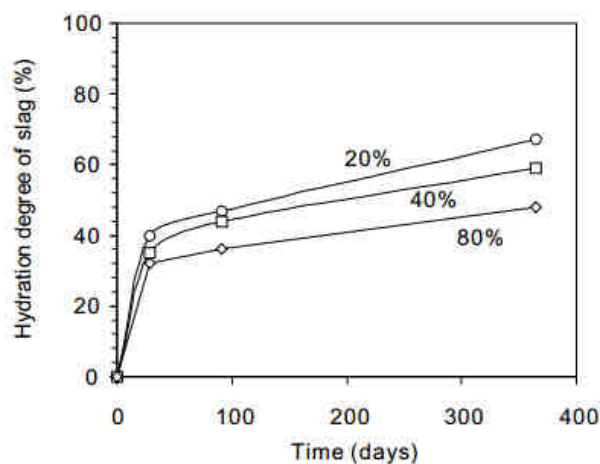


Figure 21 : Evolution du degré d'hydratation du laitier dans une pâte de ciment en fonction du temps et en fonction de sa teneur - $E/C = 0,5$ - $T = 20^{\circ}\text{C}$ (Schäfer, 2004).

2.4.3.3 Produits formés lors de l'hydratation d'un ciment au laitier

L'hydratation d'une pâte de ciment contenant du laitier conduit à la formation de C-S-H, de portlandite, d'ettringite (AFt), de monosulfoaluminate de calcium hydraté (AFm) et d'une phase de type hydrotalcite.

La quantité de portlandite formée au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment contenant du laitier est influencée par l'hydratation du laitier (Pietersen and Bijen, 1994, Regourd, 1980)), (Regourd, 1980), (Richardson and Groves, 1992, Živica, 2007), (Živica, 2007). Les travaux d'Escalante montrent que plus la teneur en laitier est importante dans une pâte de ciment, plus la quantité de portlandite formée devient faible (Tableau 8). Ceci s'explique par le fait qu'une partie des C-S-H formés provient de réactions qui consomment le laitier et la portlandite : il y a dissolution de la portlandite et du laitier, puis précipitation des C-S-H à partir des ions en solution.

(Escalante et al., 2001) montre également qu'après 180 jours de cure à 30°C , la quantité d'hydrates formés estimée à partir de la teneur massique en eau non évaporable, est plus importante lorsque la teneur en laitier augmente dans les pâtes de ciment (Tableau 8).

Tout comme les pâtes de ciment exempt de laitier, les C-S-H sont les hydrates les plus abondants dans les pâtes cimentaires contenant du laitier. Cependant selon (Richardson and Cabrera, 2000), les C-S-H formés à la surface des grains de laitier ne sont pas du même type, et ne possèdent pas la même morphologie que ceux formés à la surface des grains de clinker. Malgré des compositions chimiques proches, la concentration en calcium à la surface des grains de laitier est en effet inférieure de celle en surface des grains de clinker. D'après ce même auteur, les C-S-H formés autour des grains de laitier sont moins fibrillaires que ceux qui se forment à la surface des grains de clinker.

Tableau 8 : Teneur massique en portlandite et en eau non évaporable dans des pâtes de ciment contenant différentes teneurs en laitier après 180 jours d'hydratation à 30°C – E/C = 0,35 (Escalante et al., 2001)

Teneur massique initiale en laitier (%)	Teneur massique en portlandite (%)	Teneur massique en eau non évaporable (%)
0	19	12
30	11	20
50	7	18

2.4.3.4 Influence du laitier sur les propriétés mécaniques d'une pâte de ciment

Selon (Roy and Idorn, 1982), (Hinrichs and Odler, 1989), et plus récemment (Kocaba, 2009), la porosité totale des pâtes de ciment au laitier a tendance à augmenter avec le taux de laitier (Figure 22). (Uchikawa, 1986) montre que la taille des pores est quasiment identique au jeune âge dans les pâtes de ciment au laitier et les pâtes de ciment Portland. En revanche, il indique que dans les pâtes de ciment au laitier, la porosité s'affine plus que dans les pâtes de ciment Portland au cours de l'hydratation.

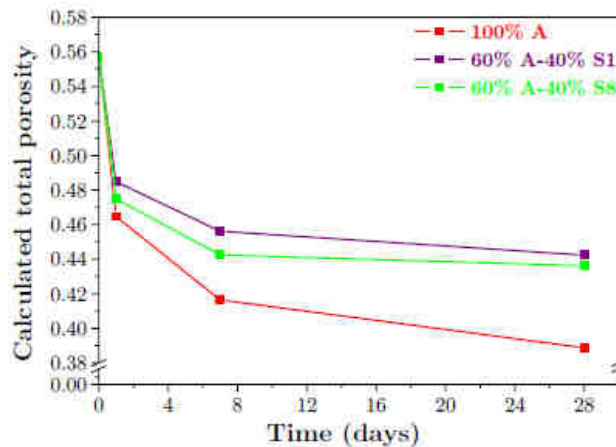


Figure 22 : Evolution de la porosité totale au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment Portland (100 % A) ou de deux pâtes de ciment Portland contenant 40 % de laitier (type S1 et S8) – E/C = 0,40 (100 % A) et E/C = 0,42 (60 % A + 40 % S1/S8) (Kocaba, 2009)

La présence de laitier dans les pâtes de ciment a tendance à ralentir l'augmentation de la résistance mécanique pendant les premiers jours d'hydratation. Par exemple, l'ajout de 40% de laitier à un ciment Portland divise par deux sa résistance en compression pendant les 7 premiers jours d'hydratation (Figure 23).

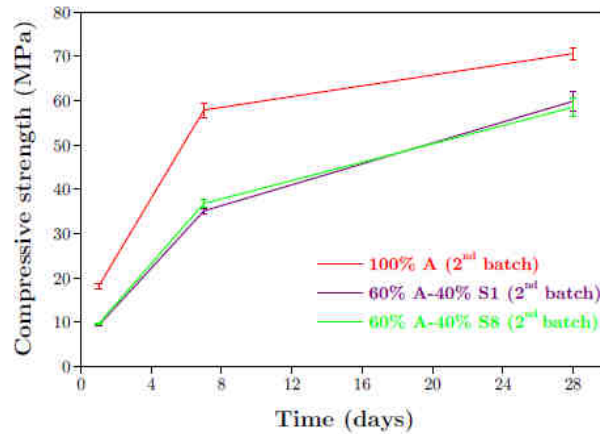


Figure 23 : Evolution de la résistance en compression pendant les 28 premiers jours d'hydratation d'une pâte de ciment Portland (100 % A) et de deux pâtes de ciment Portland contenant 40 % de laitier (type S1 et S8) – $E/C = 0,40$ (100 % A) et $E/C = 0,42$ (60 % A + 40 % S1/S8) (Kocaba, 2009)

En revanche, à long terme, la résistance mécanique finit généralement par dépasser celle des pâtes de ciment exempt de laitier, car la quantité de C-S-H formée à long terme dans les pâtes cimentaires au laitier est plus élevée que dans les pâtes de ciment Portland. Dans ses travaux, (Hill, 2002) montre que pour un temps de cure équivalent (360 jours) et un rapport $E/C = 0,5$, la résistance en compression des pâtes de ciment contenant 30 % de laitier est supérieure à celle des pâtes de ciment CEM I (Tableau 9).

Tableau 9 : Résistance en compression d'une pâte de ciment contenant 30% de laitier et d'une pâte de CEM I sans laitier après 360 jours de cure à 30°C – $E/C = 0,5$ (De Dardel, 1998)

Teneur massique en laitier (%)	Résistance en compression (MPa)
0	76
30	82

Ces différences d'évolution de la résistance mécanique s'expliquent par les différences de vitesse d'hydratation entre le laitier et le ciment. En effet, le taux d'hydratation du C_3S ne varie quasiment plus au bout de 28 jours tandis que le laitier continue de s'hydrater après 28 jours (Kocaba, 2009).

En résumé

La substitution d'une partie du clinker par du laitier a pour conséquences :

- de retarder l'hydratation du ciment,
- de diminuer la chaleur d'hydratation,
- de former une nouvelle phase : l'hydrotalcite,
- de réduire la quantité de portlandite formée,
- de modifier le type et la morphologie des C-S-H (à la surface du laitier),
- de produire une quantité plus importante d'hydrates,
- de ralentir l'augmentation de la résistance mécanique dans les premiers jours d'hydratation,
- d'augmenter la porosité totale,
- d'affiner la porosité au cours de l'hydratation,
- d'obtenir une résistance mécanique plus élevée à long terme.

3. LA CIMENTATION DES REI

Cette dernière partie présente les principales difficultés associées à la cimentation des résines. Pour chacune d'elles, les conditions expérimentales dans lesquelles elles ont été observées sont précisées. Enfin un inventaire des différentes solutions apportées depuis 30 ans pour résoudre ces difficultés est établi.

3.1. Introduction

La cimentation des résines échangeuses d'ions a commencé à être effectuée de façon industrielle dans les années 80 (notamment en Suède et en Allemagne). Les formulations utilisées mettaient en œuvre uniquement du ciment, de l'eau et des REI. Beaucoup de difficultés ont néanmoins été rencontrées. Parmi elles, les plus importantes sont **le gonflement et la fissuration** de certains enrobés qui se produit soit **pendant la cure au jeune âge**, soit à **plus long terme par contact avec de l'eau** ou **conservation dans des conditions extrêmes** (ex : températures élevées ou très basses). Beaucoup de recherches ont été menées depuis 1980 pour tenter d'améliorer la stabilité des enrobés. Les procédés et les formulations d'enrobage ont ainsi évolué en fonction des résultats de la R&D qui s'est poursuivie dans de nombreux pays jusqu'à aujourd'hui.

Avant d'entamer une étude expérimentale du comportement des enrobés de REI, il est important d'exposer plus en détail les difficultés associées à la cimentation des REI ainsi que les différentes solutions apportées depuis 30 ans pour les résoudre.

3.2. Problèmes liés à la cimentation des REI

3.2.1 Ouvrabilité du mélange ciment/REI lors du malaxage

Lors de la préparation d'un enrobé de REI, **la viscosité du mélange eau/ciment/REI a tendance à augmenter avec le taux d'incorporation des résines**. Par conséquent, ce taux d'incorporation doit être limité pour assurer une bonne homogénéité de l'enrobé et permettre son écoulement aisé dans le fût destiné à contenir le bloc de déchet cimenté (dans le cas de l'utilisation d'un malaxeur). Cependant, la viscosité du mélange doit également être suffisamment élevée afin d'éviter la ségrégation des résines du fait de leur densité (1 à 1,3) plus faible que celle de la pâte (~ 2) (Figure 24).

Une bonne maîtrise de la viscosité passe donc par la connaissance de la teneur en eau de l'enrobé, dont une partie est apportée par les résines.

Il est par conséquent important de connaître le taux d'humidité des REI à traiter afin d'ajuster la quantité d'eau à ajouter lors du gâchage.

Par exemple, dans l'Atelier de Conditionnement des Résines (ACR) de la Hague, l'extrait sec des résines est systématiquement mesuré sur un échantillon représentatif du lot à cimenter. Cette mesure est réalisée à une température modérée ne provoquant pas de dégradation chimique majeure des groupements fonctionnels des résines (de 55 à 105°C selon les résines).

Notons que cette valeur d'extrait sec n'est pas souvent mentionnée dans les travaux de recherche trouvés dans la littérature. Il est donc difficile de connaître les formulations exactes testées.

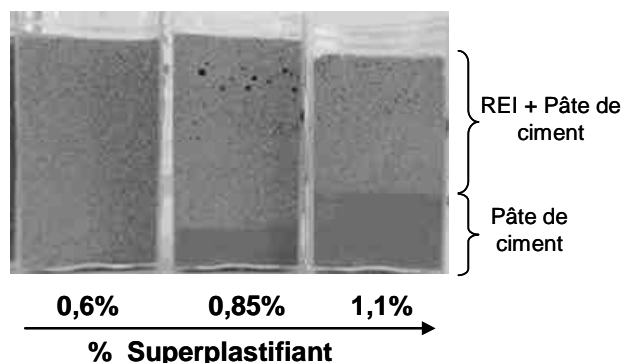


Figure 24 : Mise en évidence de la ségrégation des résines par ajout successif de superplastifiant dans un enrobé cimentaire de résines billes anioniques [données CEA-LP2C]

Enfin, la viscosité du mélange ciment/eau/REI dépend des ions fixés sur les résines qui peuvent, après échanges ioniques, entraîner une perte d'ouvrabilité du mélange. Le procédé qui permet l'enrobage des REI doit donc permettre d'ajuster la teneur en plastifiant. Deux phénomènes distincts se dégagent.

- Certains ions provoquent une rapide perte d'ouvrabilité par suite de précipitation sous forme calcique ou hydroxyde (cas des ions carbonate et fluorure qui peuvent engendrer une fausse prise à forte concentration). L'ajout massif d'adjuvant plastifiant ne permet pas toujours d'obtenir un enrobé malaxable dans ces conditions. C'est pourquoi un prétraitement des résines dans une suspension aqueuse de chaux est identifié afin de précipiter ces ions gênants avant l'ajout du ciment (Guerrand and Dupuis, 1998, Ipatti, 1992), (Ipatti, 1992).
- Des viscosités assez variables sont obtenues pour des ions qui ne précipitent pas en milieu cimentaire, mais qui présentent des solvatations différentes (nitrates et hydroxydes par exemple – Figure 25). Moins l'ion est solvaté (cas des ions NO_3^-), moins il mobilise d'eau dans la résine, et plus la quantité d'eau disponible pour lubrifier la pâte de ciment est grande.

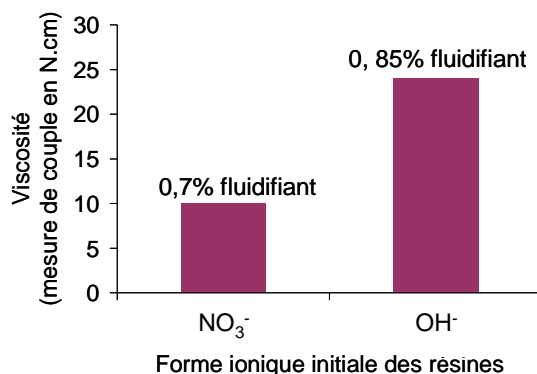


Figure 25 : Viscosités obtenues avec la même formulation sur deux formes ioniques des résines Amberlite IRN9766 (formes NO_3^- et OH^-)

3.2.2 Résistance mécanique des enrobés de résines

Pour le stockage de surface, la résistance mécanique à la compression du bloc de déchet est une spécification imposée par l'ANDRA pour les déchets de faible ou moyenne activité à vie courte (spécification ANDRA ACO.SP.ASRE.99.004/B). Cette résistance doit être au moins égale à 8 MPa pour des éprouvettes conservées 90 jours sous eau dans le cas de l'enrobage d'un déchet homogène placé ensuite dans un conteneur béton durable.

La résistance mécanique intrinsèque des REI étant très faible, plus leur taux d'incorporation dans l'enrobé augmente, plus la résistance mécanique de ce dernier diminue.

Ceci est mis en évidence par une étude du CEA (Le Bescop et al., 1990) dans laquelle des taux d'incorporation volumique (en référence au volume apparent des résines décantées) allant de 0 jusqu'à 75 % ont été testés (Figure 26). Il s'agissait dans ce cas d'un mélange de résines anioniques initialement sous forme Cl^- et cationiques initialement sous forme Na^+ . Il est constaté que pour un taux d'incorporation volumique de 50 % (soit environ 16 à 17 % massique de résines sèches), la résistance mécanique à la compression reste encore appréciable (environ 15 MPa). De plus, les résultats montrent que les conditions de conservation, sous eau ou en sac fermé, ne semblent pas avoir d'influence sur la résistance mécanique à 28 jours.

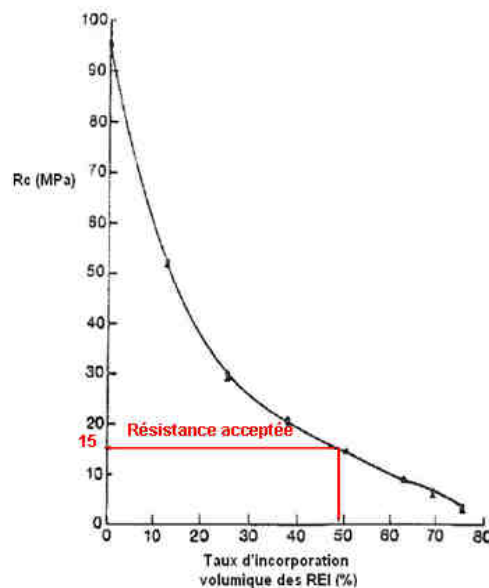


Figure 26 : Résistance mécanique à la compression à 28 jours d'éprouvettes 4*4*16 cm en fonction du taux d'incorporation volumique des REI 100 % sèches (Le Bescop et al., 1990)

Une autre étude (Epimakhov and Oleinik, 2005) montre également l'influence du taux d'incorporation des REI sur la tenue mécanique des enrobés de REI conservés sous eau. Celle-ci diminue avec le taux d'incorporation des REI quelle que soit la forme ionique de la REI et le ciment utilisé. Par exemple, des enrobés de REI sous forme Na^+ et SO_4^{2-} à base de CEM I conservés sous eau présentent une résistance en compression de 5 MPa après 28 j de cure pour un taux d'incorporation des REI de 10,4wt%. L'étude ne précise pas s'il s'agissait de REI sèches ou humides.

3.2.3 Instabilité dimensionnelle des enrobés de REI

Les phénomènes d'instabilité dimensionnelle des enrobés contenant des REI sont fréquemment décrits dans la littérature. Ces variations dimensionnelles sont observées dans des cas qui ne sont pas toujours très bien précisés.

Certains enrobés de REI peuvent présenter des fissurations et peuvent ultérieurement se désagréger lorsqu'ils sont placés sous eau (Siskind et al., 1988, Soo, 1991, Soo et al., 1988, Adams and Soo, 1988, Neilson et al., 1982, Le Bescop et al., 1990, Epimakhov and Oleinik, 2005). Ces phénomènes de désagrégation peuvent également survenir sous air après cycle thermique (Soo, 1991) ou encore se développer après quelques semaines sous air (Veazey and Ames, 1997). Il est important de noter que toutes ces instabilités dimensionnelles ont été observées pour des **enrobés à base de ciment Portland de type CEM I**.

Selon deux auteurs (Soo, 1991, Veazey and Ames, 1997), et (Veazey and Ames, 1997), ces problèmes de dégradation sont plus sensibles pour les enrobés contenant uniquement des résines cationiques que pour ceux contenant uniquement des résines anioniques.

En 1992, Cochet observe également que les variations dimensionnelles d'enrobés de REI cationiques (sous forme lithiée), conservés sous eau, sont plus importantes que celles générées par des enrobés de REI anioniques (sous forme boratées). En revanche, la résistance mécanique des enrobés de REI cationiques est plus élevée que celle des enrobés de REI anioniques.

Le Bescop (1990) montre que le phénomène de gonflement des enrobés sous eau est également plus important lorsque le taux d'incorporation des résines augmente (Figure 27). Il est à noter que cette étude a été effectuée sur des enrobés à base de ciment contenant du laitier et des cendres volantes.

Pour éviter ces phénomènes de gonflement, le taux d'incorporation des résines est généralement limité à 50 % en volume environ.

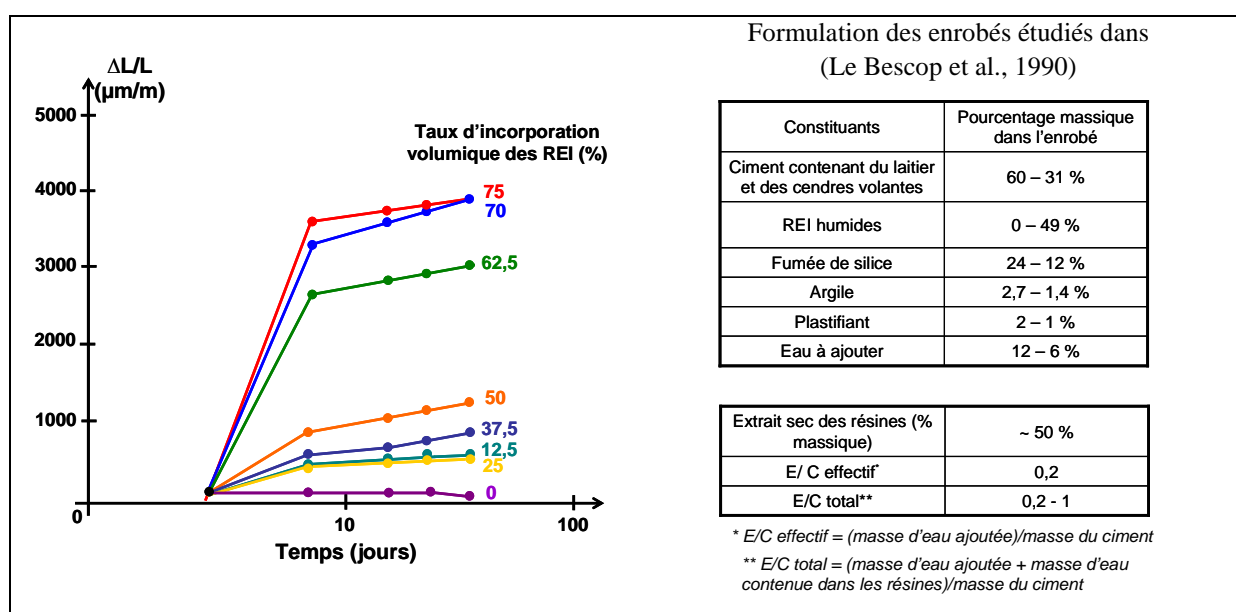


Figure 27 : Influence du taux d'incorporation massique des REI sèches sur le gonflement sous eau des enrobés en fonction du temps (Le Bescop et al., 1990).

3.2.4 Perturbation de l'hydratation du ciment

3.2.4.1 Perturbation de l'hydratation suite à des échanges ioniques

Nous avons vu précédemment que l'hydratation des phases cimentaires se produit par dissolution des anhydres puis précipitation des hydrates à partir des ions en solution. Cette dissolution conduit à la libération de nombreux ions comme Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , OH^- , H_2SiO_4^- , et AlO_2^- . Or, lors de l'enrobage de résines avec une pâte de ciment, ces ions sont susceptibles de s'échanger avec ceux fixés initialement sur les groupements fonctionnels des résines, en fonction des concentrations et de la sélectivité des REI vis-à-vis des ions présents dans la solution interstitielle (cf. 1.2.2.1 de ce chapitre).

En supposant que ces échanges ioniques se produisent, la perturbation de l'hydratation du liant peut résulter de deux phénomènes :

- la libération d'ions perturbateurs initialement fixés sur les résines,
- la consommation par les résines des ions issus de la dissolution des phases anhydres.

➤ Libération d'ions perturbateurs initialement fixés sur les résines.

Il est connu que la présence de certains ions perturbe l'hydratation des ciments. Par exemple, les ions au caractère acide (H^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}) sont rapidement neutralisés par les ions hydroxyde du ciment. Il en résulte un échauffement brutal du matériau, ainsi qu'un affaiblissement des résistances mécaniques à 28 j et 90 j lié à une plus faible quantité d'hydrates formés ou à une modification de leur morphologie. D'autres ions sont quant à eux rapidement insolubilisés sous forme calcique ou hydroxyde (carbonates, fluorures, phosphates à forte concentration). Le précipité formé peut conduire à une perte d'ouvrabilité rapide de l'enrobé. Enfin, certaines espèces retardent l'hydratation du liant, même à très faible concentration (< 1 % /masse de ciment). C'est le cas des métaux lourds ou des ions borate $\text{B}(\text{OH})_4^-$. L'inhibition peut même être totale à forte concentration (quelques % par rapport à la masse de ciment). Il convient de noter que certains effets sont non monotones : les ions phosphate par exemple retardent l'hydratation à faible concentration, mais peuvent l'accélérer à forte concentration. Par ailleurs, de nombreux effets synergiques ou antagonistes peuvent se produire lorsque les espèces sont considérées en mélange, ce qui rend délicate l'anticipation du comportement global.

Une étude menée par (Morin et al., 2010) a permis de montrer que la libération d'**ions sodium** initialement fixés sur les résines, suite à des échanges ioniques avec les ions calcium provenant de la dissolution du C_3S , entraîne une **accélération de l'hydratation** qui se traduit par un dégagement de chaleur qui intervient plus tôt pour une pâte de C_3S exempte de résines (Figure 28). Pour mettre en évidence le rôle de cette libération des ions sodium sur l'accélération de l'hydratation, du C_3S a été gâché dans une solution de NaCl de concentration identique à celle des ions sodium libérés dans la solution interstitielle (concentrations mesurées par ICP-AES au cours de l'hydratation). Les courbes de chaleur se superposent quasiment pour l'enrobé de C_3S contenant 0,6 % de REI et celui contenant 50 mmol/L de NaCl. Par ailleurs, la chaleur cumulée totale est plus élevée pour ces deux formulations par rapport à la pâte de C_3S sans REI. Ceci confirmerait le fait que pour un faible taux d'incorporation des résines, la cinétique d'hydratation est influencée par la libération d'ions

sodium dans la solution : selon (Garrault et al., 2000), la présence d'ion sodium est à l'origine d'un nombre plus élevé de germes de C-S-H à la surface des particules de C_3S .

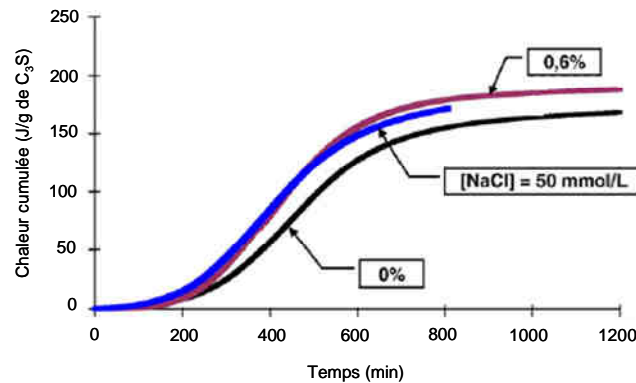


Figure 28 : Evolution de la chaleur cumulée au cours de l'hydratation d'une pâte de C_3S avec 0,6 % de REI broyées sous forme Na^+ , d'une pâte de C_3S gâchée avec une solution de NaCl de concentration équivalente (50 mmol/L), et d'une pâte de C_3S sans REI - E/C = 0,4 (Morin et al., 2010)

Il apparaît donc que la libération d'ions dans la solution interstitielle joue un rôle majeur dans la perturbation de l'hydratation d'un ciment silico-calcaïque.

➤ Consommation par les résines des ions issus de la dissolution des phases anhydres.

Morin *et al.* montrent que des **échanges ioniques** peuvent avoir lieu entre des ions Na^+ initialement fixés sur des REI et les ions Ca^{2+} provenant de la dissolution du C_3S (anhydres majoritaire des ciments silico-calcaïque).

En effet, des suivis de concentration sur des suspensions diluées de C_3S (E/C = 50) montrent que la présence de REI broyées sous forme Na^+ conduit à des concentrations en calcium plus faibles, des concentrations en ions silicate plus élevées et une libération des ions Na^+ initialement fixés sur les résines (Figure 29). La consommation des ions Ca^{2+} par les résines a pour effet d'accélérer la dissolution du C_3S , ce qui entraîne une accumulation des ions silicate dans la solution interstitielle. Or, l'augmentation de la concentration en silicates dans le système a pour effet d'augmenter la quantité initiale de germes de C-S-H précipités. En effet, (Garrault-Gauffinet and Nonat, 1999) ont montré que la quantité initiale de germes de C-S-H est donnée par l'équation suivante :

$$n_{C-S-H} = \frac{\Delta[SiO_2] \times V}{X / 3 - 1}$$

Avec X : le rapport Ca/Si des C-S-H,
V : le volume de la solution,
 $\Delta[SiO_2]$: la différence entre la concentration maximale en silicates atteinte dans le système avant la germination des C-S-H et la concentration de silicates après précipitation des C-S-H.

Cette augmentation du nombre initial de germes de C-S-H provoque l'accélération de l'hydratation qui se traduit par un dégagement de chaleur plus précoce que pour une pâte de C_3S sans REI (Figure 30).

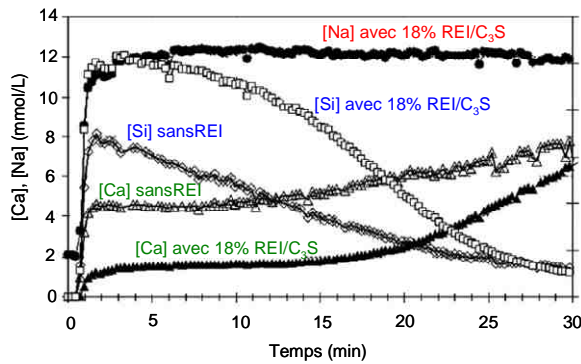


Figure 29 : Evolution des concentrations des ions calcium, sodium, et silicium au cours de l'hydratation d'une suspension de C_3S contenant 18 % de REI broyées sous forme Na^+ ou sans REI - $E/C = 50$ (Morin et al., 2010)

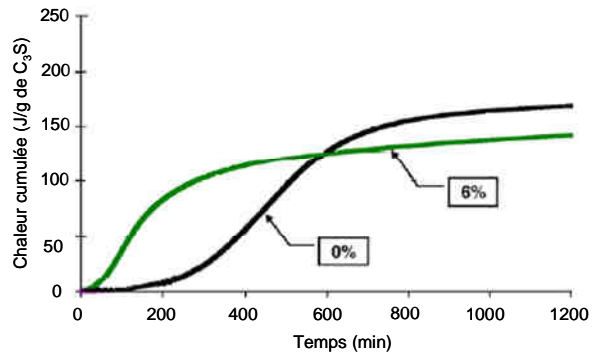


Figure 30 : Evolution de la chaleur cumulée au cours de l'hydratation d'une pâte de C_3S avec 6 % de REI broyées sous forme Na^+ ou sans REI - $E/C = 0,4$ (Morin et al., 2010)

Cependant, pour les taux d'incorporation usuels de REI, la quantité maximale de calcium fixée par les REI reste faible devant celle apportée par la dissolution du C_3S ou du ciment, et les perturbations engendrées sur l'hydratation sont mineures. On peut supposer que ces perturbations peuvent être plus importantes dans le cas de l'enrobage de résines anioniques par des liants dans lesquels du gypse est ajouté en faible quantité pour réguler la prise. Des échanges peuvent avoir lieu entre les anions initialement fixés sur les résines et les ions sulfate libérés par la dissolution du gypse.

3.2.4.2 Perturbation de l'hydratation suite à la création de surface de germination

(Morin et al., 2010) montrent également que la présence de REI sous forme calcium accélère l'hydratation d'une pâte de C_3S . Le décalage du dégagement de chaleur au cours de l'hydratation est d'autant plus important que le taux d'incorporation des REI est élevé (Figure 31).

Puisqu'aucun échange n'est possible (présence d'ions calcium uniquement), l'hypothèse est alors faite que cette accélération est due à la **précipitation de germes de C-S-H à la surface des REI**. La chaleur dégagée au cours de l'hydratation augmente de 20 % en présence de 6 % de REI, ce qui correspond à l'augmentation de la surface développée dans le mélange ($C_3S + 6\% \text{ REI}$).

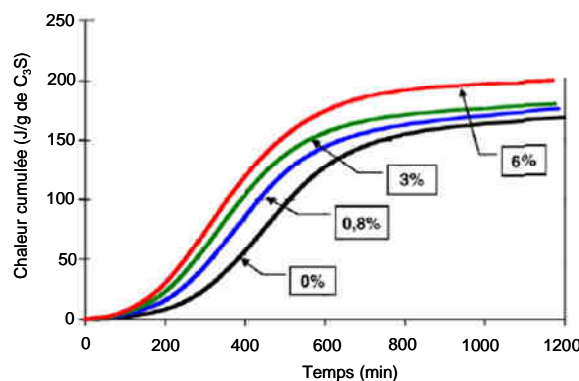


Figure 31 : Evolution de la chaleur cumulée au cours de l'hydratation de pâtes de C_3S contenant différentes proportions de REI sous forme Ca^{2+} - $E/C = 0,4$ (Morin et al., 2010)

3.3. Solutions possibles aux problèmes posés par les REI

Compte tenu des difficultés rencontrées lors de la cimentation des résines, de nombreuses études ont été menées depuis une trentaine d'années afin d'augmenter le taux d'incorporation des résines tout en conservant de bonnes propriétés mécaniques et une stabilité dimensionnelle des enrobés de REI. Un grand nombre de formulations a été testé soit en **modifiant le liant** (type de ciment, rapport E/C, différents ajouts), soit en **prétraitant le déchet** afin de convertir les espèces réactives sous une forme stable en milieu cimentaire.

3.3.1 Optimisation du liant

3.3.1.1 Choix du ciment

La plupart des études menées depuis 1990 (Matsuda et al., 1992a, Matsuda et al., 1993, Kikuchi et al., 1995, Epimakhov and Oleinik, 2005) préconise l'utilisation d'un **ciment au laitier** plutôt qu'un ciment Portland **pour limiter les phénomènes de dégradation des enrobés lors d'une cure sous eau**.

En 2005, Epimakhov compare la tenue mécanique d'enrobés à base de ciment Portland et de ciment au laitier contenant des mélanges de REI cationiques et anioniques (sous formes H^+ / OH^- et Na^+/SO_4^{2-}) (Tableau 10). Après 28 jours de cure sous eau, aucune dégradation n'est observée pour les enrobés à base de ciment au laitier avec des taux d'incorporation massiques jusqu'à 18wt% de REI sèches quelle que soit la forme de la résine. Au contraire, les enrobés à base de ciment Portland se dégradent sous eau pour des taux d'incorporation de REI sèches supérieurs à 10,4wt% lorsque les REI sont sous forme H^+ et OH^- , et 12,8wt% lorsqu'elles sont sous forme Na^+ et SO_4^{2-} .

Ces études montrent également que l'utilisation de ciments au laitier améliore la tenue mécanique des enrobés de résines conservés sous air. Ainsi, selon Epimakhov, la résistance en compression d'enrobés à base de ciment au laitier contenant 12wt% de REI sèches conservés 28 jours sous air est de 5,8 MPa (quelle que soit la forme des REI testée) alors que, pour un même taux d'incorporation de résines, la résistance mécanique des enrobés à base de ciment Portland est :

- de 3,8 MPa si les REI sont sous forme Na^+ et SO_4^{2-} ,
- non mesurable par suite de la dégradation du matériau si les résines sont sous forme H^+ et OH^- .

Dans cette même étude, un **ciment alumineux** est également testé. Des taux d'incorporation voisins de 20 % en masse de résines sèches sont obtenus avec de bonnes résistances sous eau. Cependant, l'utilisation de ce ciment peut conduire à de fortes élévations de température dans les colis lors de la prise, et donc à des fissurations. De plus, les réactions de conversion des hydrates initialement formés par les ciments alumineux ne sont pas prises en compte. Les performances de ces matrices d'enrobage au delà de 28 jours ne sont pas connues.

Tableau 10 : Comparaison de la tenue mécanique d'enrobés à base de ciment au laitier, de ciment Portland, et de ciment alumineux contenant différents taux d'incorporation de REI sous forme H^+/OH^- et Na^+/SO_4^{2-} conservés 28j sous air et sous eau (Epimakhov and Oleinik, 2005).

Type de ciment	Type de REI	Taux d'incorporation des REI (wt% de REI sèches)	E/C	Résistance mécanique en compression mesurée après 28j sous air	Stabilité sous eau
Ciment Portland	Mélange REI- H^+ et REI- OH^- (proportions 1:1)	3,8	0,37	9,2	Résistant
		7,2	0,41	7,3	Résistant
		10,4	0,43	5,1	Détérioration
		12,8	0,51	Fissurations – Mesures impossibles	Détérioration
	Mélange REI- Na^+ et REI- SO_4^{2-} (proportions 1:1)	3,8	0,37	10	Résistant
		7,2	0,41	7,5	Résistant
		10,4	0,43	5,6	Résistant
		12,8	0,51	3,8	Détérioration
Ciment au laitier	Mélange REI- H^+ et REI- OH^- , REI- Na^+ et REI- SO_4^{2-}	12	0,46	5,8	Résistant
		15	0,68	4,2	Résistant
		17,9	0,84	2,5	Résistant
Ciment alumineux	Mélange REI- H^+ et REI- OH^- , REI- Na^+ et REI- SO_4^{2-}	11,8	0,49	9,6	Résistant
		16,6	0,67	7,1	Résistant
		19,7	0,78	5,2	Résistant
		22,9	0,83	4	Résistant

Une étude (Ipatti, 1992) fait état de l'utilisation de **laitier seul, activé par de la soude ou de la chaux**, pour l'enrobage de résines sous forme H^+ et $B(OH)_4^-$ (neutralisées par ajout de $Ca(OH)_2$ ou $NaOH$) à des taux d'incorporation massique de l'ordre de 8 à 9 %. Il est conclu que, par rapport à un ciment au laitier, ce type de liant n'améliore pas nettement les résistances en compression des enrobés de REI conservés sous sac ou sous eau, au cours des 100 premiers jours d'hydratation. En revanche, les déformations linéiques (mesurées sur des éprouvettes 4 x 4 x 16 cm) sont beaucoup moins élevées qu'avec un ciment Portland ou un ciment au laitier (quel que soit le mode de conservation) (Tableau 11). Aucune explication n'est donnée dans cette étude concernant ces faibles variations dimensionnelles. Il est à noter également que les temps de prise de ces liants sont beaucoup plus élevés que ceux des ciments Portland et du ciment au laitier.

Tableau 11 : Comparaison des déformations linéiques et du temps de prise d'enrobés à base de quatre liants différents avec des taux d'incorporation voisins de REI sous forme H^+ et $B(OH)_4^-$ (Ipatti, 1992)

Type de liant	Ciment Portland	Ciment au laitier	Laitier activé par NaOH	Laitier activé par $Ca(OH)_2$
Variation dimensionnelle mesurée à 90 j après une cure sous air (mm/m)	2,6	1,4	0,3	- 0,4
Variation dimensionnelle mesurée à 90 j après une cure sous eau (mm/m)	0,919	0,369	0,335	0,451
Temps de prise Vicat (début / Fin)	1h30 / 2h15	1h10 / 3h	15h30 / 18h10	27h30 / 45h
Taux d'incorporation des REI (% massique de REI sèches)	8,9	8,2	8,3	7,5

Des **ciments composés de type CEM V** (ciment au laitier et aux cendres) ont également été testés pour l'enrobage de REI (Le Bescop et al., 1990). Des enrobés contenant environ 17 % en masse de résines sèches sous forme NaCl possèdent une résistance à la compression de 15MPa après 28 jours de cure en sac, et de 30 MPa après 18 mois.

Enfin, quelques études chinoises récentes proposent l'utilisation de **ciments sulfo-alumineux** pour l'enrobage de REI. Dans une première étude (Zhou et al., 2002), des taux d'incorporations appréciables sont atteints (de l'ordre de 26 % en masse de résines sèches) tout en conservant une bonne résistance mécanique de l'enrobé (18 à 20 MPa à 28 j) sous air, et une bonne tenue sous eau même après 10 mois de cure. Cependant, la forte chaleur d'hydratation de ces ciments peut conduire à des températures élevées lors de la prise, ce qui augmente le risque de fissuration de l'enrobé. Dans une autre étude (Li et al., 2005), le dosage en ciment est réduit de 35 % (remplacé par des zéolithes) afin de diminuer ce dégagement de chaleur. Le taux d'incorporation passe de 26 à 21 % en masse de résines sèches. Cependant, la chaleur d'hydratation reste élevée lors de la prise (proche de 80°C au cœur d'un fût de 200L selon la Figure 32). L'utilisation de tels ciments, tout comme pour les ciments alumineux, nécessiterait l'ajout d'un retardateur adapté afin de limiter leur auto-échauffement. L'évolution à long terme des enrobés reste également à préciser.

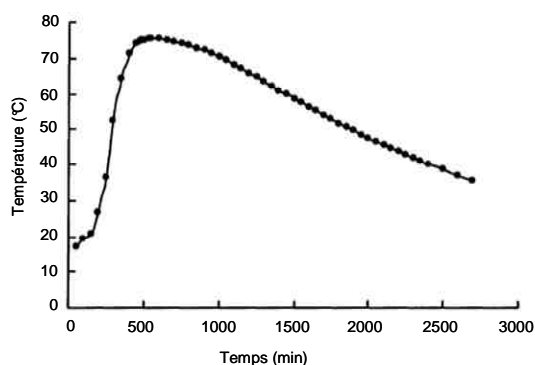


Figure 32 : Evolution de la température au cœur d'un fût de 200 L de REI enrobées par un ciment sulfoalumineux – 21wt% de REI sèches, 34wt% ciment sulfoalumineux, 8wt% zéolithes, 37wt% eau (Li et al., 2005)

3.3.1.2 Choix du rapport E/C

Le choix du rapport E/C a une influence déterminante sur la rhéologie lors du gâchage, mais aussi sur la résistance mécanique des enrobés après la prise. Différentes approches sont proposées dans la littérature.

La première approche (Comte and Vernet, 1999) consiste à travailler avec **un rapport E/C faible** (0,2 à 0,4) dans l'objectif d'être **en défaut d'eau** par rapport à la quantité nécessaire à l'hydratation totale du ciment (ciment Portland dans ce cas) et de **favoriser la contraction des résines**. La sous-stœchiométrie en eau de l'enrobé lui confèrerait ensuite une bonne résistance lors des tests d'immersion (porosité fine et non connectée). Selon le brevet cité, des taux d'incorporation de résines sèches de l'ordre de 14 % peuvent être atteints sans gonflement des enrobés après 28 jours d'immersion sous eau. Cependant, les résistances mécaniques en compression des enrobés ainsi obtenus sont médiocres (5 à 9 MPa) et globalement insuffisantes vis-à-vis des spécifications de l'ANDRA pour des déchets de faible activité pris en charge sur le centre de l'Aube (spécifications ANDRA ACO.SP.ASRE.99.004/B).

La deuxième approche consiste au contraire à viser **un rapport E/C plus élevé** (0,6 à 0,8) afin de permettre l'hydratation du ciment tout en **limitant la contraction des résines par dessiccation**. C'est par exemple le cas de la formulation mise en oeuvre dans l'Atelier de Conditionnement des Résines (ACR) de l'usine de la Hague, qui utilise un ciment très riche en laitier (CEM III/C). Le rapport E/C est voisin de 0,63 en comptabilisant l'eau disponible dans les résines, voire même de 0,66 si l'on comptabilise l'eau apportée par le réactif de prétraitement $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. En supposant que l'eau contenue dans les résines n'est pas disponible pour hydrater le ciment, cela revient à un rapport E/C effectif de 0,45.

De la même manière, des travaux japonais (Kikuchi et al., 1995) utilisent une formulation d'enrobage à base de ciment riche en laitier (laitier/Portland = 7/3) avec un rapport E/C également assez élevé (0,73). Cette formulation, qui comprend aussi 2 % de fibres de carbone par rapport à la masse de ciment, permet d'obtenir un taux d'incorporation maximum voisin de 19 % en masse de résines sèches avec une résistance mécanique de l'ordre de 8 MPa.

Enfin, dans la formulation proposée par le CEA en 1990 pour les résines non boratées (Le Bescop et al., 1990), le rapport E/C augmente avec le taux d'incorporation : par exemple, E/C = 0,31 pour un taux d'incorporation de 8 % massique de résines sèches et E/C = 0,78 pour un taux de 24 %, E étant calculé en tenant compte de l'humidité des résines (environ 44 % massique dans ce cas). Cette augmentation du rapport E/C avec le taux d'incorporation permet de réduire la viscosité de l'enrobé (qui augmente avec le taux d'incorporation des résines), mais aussi de limiter la captation de l'eau des résines lors de l'hydratation du ciment. En ne tenant pas compte de l'eau apportée par les résines, le rapport E/C est constant et égal à 0,2. Cette formulation à base de ciment au laitier et aux cendres nécessite l'emploi d'un superplastifiant afin de permettre le malaxage.

3.3.1.3 Ajout de fibres

Afin d'augmenter les résistances à la traction des enrobés de REI, certains auteurs préconisent **l'ajout de fibres** (Matsuda et al., 1993), (Kikuchi et al., 1995).

Selon Matsuda (Matsuda et al., 1993), la fissuration des enrobés de résines conservés sous eau est due au gonflement de la résine par absorption d'eau qui exerce ainsi sur la matrice une

contrainte supérieure à la résistance à la traction du ciment. L'ajout de 10 % en masse de **fibres inox** (100 μm de diamètre, 3 mm de long) a donc été proposé par cet auteur afin de **renforcer la résistance des enrobés**. Cet ajout permet effectivement de doubler la résistance à la traction de la pâte de ciment qui atteint alors 7 MPa. Le taux d'incorporation des résines peut alors être augmenté de 8 à 18% massique de résines sèches sans dégradation des propriétés mécaniques après une cure sous eau prolongée (90 jours).

Une autre étude (Kikuchi et al., 1995) propose l'ajout de 2 % en masse de **fibres de carbone** (15 μm de diamètre, 3 mm de long) à un ciment au laitier. La résistance à la traction de la pâte de ciment est ainsi augmentée de 3,8 MPa à 6,3 MPa et un taux d'incorporation de REI de 18 à 19 % peut être obtenu sans dégradation de l'enrobé sous eau. Il est à noter que ce procédé a également été testé à l'échelle de fûts de 200 L. Certains fûts ont même subi des tests d'immersion dans l'eau pendant 100 jours sans dégradations notables.

La Figure 33 présente l'influence du taux d'incorporation de fibres métalliques et carbone sur la résistance à la traction d'une pâte de ciment au laitier. **Il semblerait que l'utilisation de fibres de carbone soit plus intéressante que celle de fibres métalliques.**

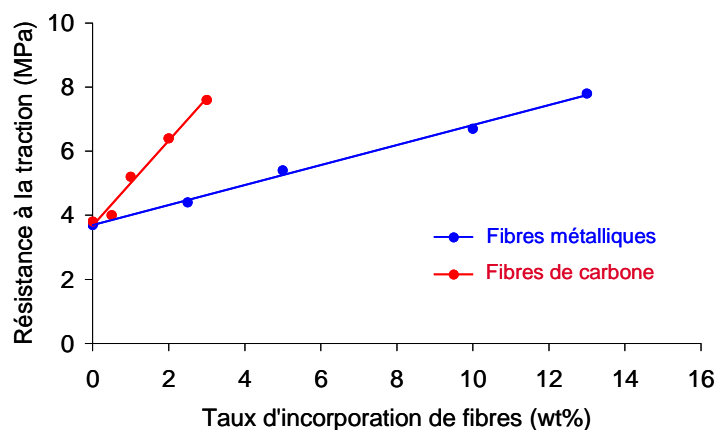


Figure 33 : Influence de l'ajout de fibres métalliques (courbe bleue) et de fibres de carbone (courbe rouge) sur la résistance à la traction d'une pâte de ciment de ciment au laitier – $E/C = 0,3$ (Matsuda et al., 1992b, Kikuchi et al., 1995).

3.3.2 Prétraitement du déchet avant cimentation

3.3.2.1 Broyage des résines

Un rapport de synthèse de l'AIEA datant de 2002 (AIEA, 2002) préconise le broyage des résines jusqu'à une poudre de granularité inférieure à 100 μm avant leur cimentation, plutôt que de les cimenter directement sous leur forme initiale (billes de 500 à 700 μm). Selon cette source, ce prétraitement serait susceptible de limiter les problèmes de fissuration des enrobés liés aux variations dimensionnelles des REI. De plus, le broyage de résines billes macroporeuses étant susceptible de combler la porosité, on peut s'attendre à de meilleures résistances mécaniques par simple densification des enrobés.

Bien qu'aucune référence bibliographique ne soit citée en appui de cette recommandation, nous avons trouvé une étude où résines billes et résines broyées sont comparées dans des conditions a priori similaires (Saouda et al., 1990). Pour le même taux d'incorporation, la résistance mécanique en compression des enrobés de résines broyées serait environ le double

de celle des enrobés de résines billes. De plus, la chute de résistance mécanique après immersion sous eau serait plus importante avec les résines billes pour de forts taux d'incorporation ($\sim 20\text{wt\%}$ de REI sèches).

Une autre étude (Matsuda et al., 1993) semblerait au contraire montrer que les enrobés de résines billes sont un peu plus résistants que les enrobés de résines broyées à taux d'incorporation identique (Figure 34). Cette comparaison ne porte cependant pas sur des éprouvettes ayant subi une cure sous eau. Ces contradictions apparentes pourraient provenir du fait que, selon les études, les résines broyées ne dérivent pas directement des résines billes mais peuvent être simplement une forme commerciale broyée de nature différente des résines billes, rien n'étant précisé à ce sujet.

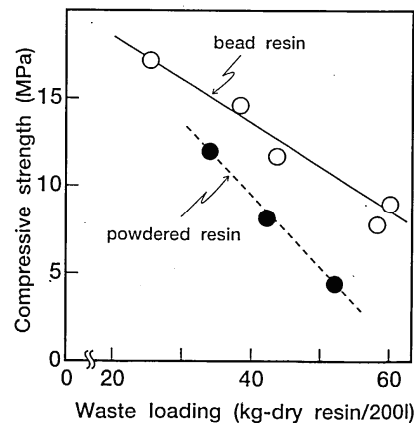


Figure 34 : Résistance mécanique à la compression à 1 mois (éprouvettes : diamètre 4,5 cm, hauteur 4 cm) en fonction du taux d'incorporation des REI type billes ou broyées – Formulation à base de ciment au laitier renforcé avec des fibres de carbone et des zéolithes naturelles (Matsuda et al., 1993)

3.3.2.2 Prétraitement à la chaux

Selon (Guerrand and Dupuis, 1998), l'ajout de chaux à la suspension de REI assure la mise sous forme Ca^{2+} des résines cationiques, ce qui permet :

- d'éviter le dégagement de chaleur qui pourrait avoir lieu lors de la neutralisation par les ions hydroxyde libérés lors de l'hydratation du ciment (cas de REI sous forme H^+),
- de limiter les échanges ultérieurs avec les phases cimentaires (très riches en Ca^{2+}) et les variations dimensionnelles associées.

Ce prétraitement a en revanche pour effet de **libérer dans l'eau de gâchage les radionucléides fixés initialement sur la résine** avec peut-être des conséquences négatives en terme de lixiviation de ces radionucléides.

Par son apport en ions OH^- et Ca^{2+} , ce prétraitement est également susceptible d'activer certains composants des ciments comme les laitiers (Lognot, 1996). Cette activation, conduisant à la formation de C-S-H, pourrait donc aussi être bénéfique vis-à-vis de la résistance mécanique des enrobés.

3.3.2.3 *Prétraitement à l'aide d'une suspension diluée de ciment*

Un procédé simple consiste à ajouter aux REI une suspension diluée de ciment (Sauda et al., 1990), puis à brasser le mélange afin de convertir les REI sous une forme ionique compatible avec le milieu cimentaire. Dans l'étude considérée ici, la quantité de ciment (Portland) à ajouter lors du prétraitement doit être supérieure à 20 % de la masse de résine sèche traitée. L'eau de gâchage est ajoutée intégralement lors du prétraitement. Le mélange est effectué 10 minutes sous forte agitation, puis la suspension est laissée au repos pendant 3 heures avant d'ajouter la quantité complémentaire de ciment. Au final, la formulation massique est la suivante : REI sèche/Eau/Ciment = 18/36/46. Un taux d'incorporation appréciable de 18 % en masse de résines sèches est atteint avec des résistances mécaniques en compression voisines de 10 MPa (l'étude ne précise pas le temps pour lequel cette résistance est obtenue : 28, 60 ou 90 j). Après 90 jours d'immersion sous eau, la résistance mécanique des enrobés varie très peu, ce qui est notable pour un ciment Portland.

3.4. Bilan et problématique de la thèse

Le conditionnement des résines échangeuses d'ions dans des matériaux cimentaires se heurte à de nombreuses difficultés récapitulées sur la Figure 35. Celles-ci résultent d'un ensemble de facteurs :

- leur forte porosité,
- leur faible densité,
- leur capacité à échanger des ions avec le milieu cimentaire,
- leur forte instabilité volumique.

1) Ségrégation des résines en surface si l'enrobé au jeune âge est trop fluide

Solutions : bien contrôler la teneur en eau dans les résines, adapter le rapport E/C de la formulation, ajuster la fluidité avec un plastifiant dont le dosage peut être modulé

2) Faible résistance mécanique des enrobés liée à la faible résistance intrinsèque des résines

Solutions : limiter le taux d'incorporation des résines (~ 10 à 15 % massique de REI sèches), ajouter des fibres (métalliques, carbone)

3) Risque d'expansion au jeune âge si le ciment est mal choisi

Solutions : choisir un ciment contenant du laitier, limiter le taux d'incorporation des résines

4) Risque d'expansion à long terme lors de la resaturation de l'enrobé

Solutions : choisir un ciment contenant du laitier, limiter le taux d'incorporation des résines

5) Risque de perturbation de l'hydratation du ciment

(libération d'ions perturbateurs initialement fixés sur les REI, consommation par les REI des ions issus de la dissolution des phases anhydres, et création de surface supplémentaire sur les REI pour la germination des hydrates)

Solutions : choisir un ciment adapté selon l'ion fixé sur les résines

Figure 35 : Inventaire des difficultés associées à la cimentation des résines échangeuses d'ions identifiées dans la littérature et solution proposées pour les résoudre.

Les variations volumiques dépendent essentiellement de deux paramètres : la variation de la pression osmotique de la solution externe aux résines et les échanges ioniques. Même si les interactions entre les REI et la matrice cimentaire sont mal connues, plusieurs solutions ont été proposées pour améliorer les performances des enrobés de REI (Figure 35).

La difficulté majeure lorsqu'on cimente les résines est l'instabilité dimensionnelle de certains enrobés de résines. L'étude bibliographique a permis de mettre en évidence deux phénomènes expansifs :

- une **expansion rapide dans les premiers jours** qui suivent le gâchage, qui peut conduire à la destruction de la matrice,
- une **expansion à plus long terme**, lors de la mise sous eau d'enrobés initialement conservés en sac étanche.

Le premier phénomène est favorisé par l'enrobage de résines broyées plutôt que sous forme de billes et par l'enrobage de résines cationiques plutôt qu'anioniques. **Dans les deux cas, le ciment utilisé lors des études est un ciment Portland de type CEM I, et aucune expansion n'est observée lorsqu'on cimente les résines avec un ciment à haute teneur en laitier.**

Les mécanismes à l'origine de l'expansion des enrobés de REI ne sont pas connus. Le manque d'informations dans la littérature concernant les conditions expérimentales rend difficile la comparaison des données déjà existantes.

Un grand nombre de questions reste donc en suspens quant aux interactions entre les résines et la matrice cimentaire du point de vue de l'hydratation du liant et de la stabilité dimensionnelle des enrobés. Nous tenterons d'y répondre dans la suite de ce travail.

La suite de l'étude sera focalisée sur les enrobés de résines cationiques.

Le cas des résines anioniques, moins pénalisant selon la bibliographie, ne sera pas abordé dans ce mémoire.

Nous tenterons de répondre aux questions suivantes.

- Quelles sont les déformations volumiques subies par les résines (ou les pressions de gonflement qu'elles génèrent si leurs déformations sont empêchées) par suite d'un échange d'ions et/ou une variation de la pression osmotique de la solution externe aux résines ?
- Comment des résines sous forme sodium perturbent-elles l'hydratation du ciment Portland ou de son constituant majoritaire, le silicate tricalcique ? Quelles sont les conséquences sur les variations volumiques du matériau obtenu ?
- Quelle est l'influence de la forme ionique initiale de la résine sur l'hydratation du CEM I et sur la stabilité volumique du matériau durci ?
- Pourquoi un enrobé de résines sous forme Na^+ est-il beaucoup plus stable dimensionnellement s'il est préparé avec du ciment CEM III/C plutôt qu'avec un ciment CEM I ?

CHAPITRE II : ETUDE DES RESINES ECHANGEUSES D'IONS

SOMMAIRE

1. Les résines étudiées
 2. Etude des déformations libres des résines cationiques
 3. Acquisition des pressions de gonflement
-

L'étude bibliographique a mis en évidence des problèmes d'instabilité dimensionnelle des enrobés de résines qui ont lieu dès le jeune âge avec des ciments Portland de type CEM I. Avant de s'intéresser aux interactions qui existent entre ces résines et la matrice cimentaire lors de l'hydratation pour préciser l'origine de ces instabilités dimensionnelles, il est nécessaire **d'étudier dans un premier temps les résines** afin de déterminer leur **comportement en présence de différents électrolytes**.

La nature et les formes ioniques des résines étudiées sont présentées dans la première partie de ce chapitre. Les constantes d'échange y sont également déterminées et un modèle thermodynamique est développé afin de prévoir la charge des résines lorsque celles-ci sont en contact avec une solution contenant un mélange de cations. Sa validité est testée par confrontation de données expérimentales aux résultats de simulation.

Dans la deuxième partie, les déformations libres des résines induites par une variation de la pression osmotique de la solution externe ainsi que par des échanges ioniques sont mesurées principalement par microscopie optique et analyse d'images.

Enfin, dans la dernière partie, nous mesurons à l'aide de cellules oedométriques spécialement adaptées pour cette étude les pressions de gonflement (à déformations empêchées) générées par des compacts de résines suite à un changement de forme ionique des résines ou de pression osmotique de la solution externe.

Objectifs :

- Définir les résines échangeuses de cations étudiées dans ce mémoire, le protocole permettant de les mettre sous les différentes formes ioniques souhaitées, ainsi que celui de la mesure de leur extrait sec.
- Définir la sélectivité des résines lorsque celles-ci sont en contact avec une solution contenant un mélange de cations, en mesurant les constantes d'échange et en développant un modèle thermodynamique avec CHESS.
- Mesurer les déformations libres des résines induites par une variation de la pression osmotique de la solution externe ainsi que par des échanges ioniques.
- Déterminer les pressions de gonflement développées par les résines lorsque que leurs déformations sont empêchées, comme dans le cas d'un confinement dans une matrice d'enrobage.

1. LES RESINES ETUDIEES

Cette première partie présente la nature et les formes ioniques des résines étudiées au cours de la thèse, ainsi que leurs caractéristiques principales. Les constantes d'échanges relatives aux cations rencontrés en milieu cimentaire (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) sont également déterminées. Enfin, un modèle thermodynamique est développé afin de prévoir la charge des résines lorsque celles-ci sont en contact avec une solution contenant un mélange de cations. Sa validité est testée par confrontation de données expérimentales aux résultats de simulation.

1.1. Caractéristiques des résines étudiées

1.1.1 Type et nature chimique du squelette des REI étudiées

Les résines échangeuses d'ions étudiées au cours de la thèse sont représentatives de celles utilisées dans l'industrie nucléaire pour décontaminer les eaux des piscines de refroidissement du combustible usé. La référence commerciale de ce mélange de résines fournies par Rohm & Hass est Microionex MB400.

Ces résines sont constituées d'un **squelette polystyrénique réticulé avec du divinylbenzène**, sur lequel sont greffés des **groupements fonctionnels de type sulfonique** (REI cationiques - Figure 2 dans le chapitre 1) ou ammonium quaternaire (REI anioniques).

Dans le cadre de la thèse, nous nous focalisons sur l'étude des **résines cationiques** pour les raisons suivantes :

- les résines MB400 contiennent majoritairement des résines cationiques,
- les expansions des enrobés cimentaires contenant des résines sont plus importantes avec les résines cationiques qu'avec les résines anioniques (cf. § 3.2.3 du chapitre 1).

La composante cationique des résines MB400 a donc été prélevée avant mélange avec la composante anionique et nous a été fournie par Rohm & Hass.

1.1.2 Granularité des résines étudiées

Les résines cationiques (Amberlite IR120 H) et anioniques (Amberlite IRA400) initialement sous forme de petites billes sont broyées séparément par Rohm & Hass selon la technique du cryobroyage, puis mélangées afin d'obtenir les résines MB400.

Dans ce travail de thèse, les formes broyées et billes des résines cationiques IR120 H ont été étudiées. Plusieurs raisons sont à l'origine de ce choix :

- les résines utilisées dans l'industrie nucléaire sont le plus souvent sous forme **broyées** ;
- les expansions des enrobés cimentaires contenant des résines **broyées** sont observées plus rapidement ;
- l'étude des déformations libres des résines se fait plus facilement sur résines **billes** (cf. partie 2 du chapitre 2) ;

- l'observation au microscope électronique à balayage (MEB) des interfaces entre les résines et la matrice cimentaire, et l'analyse quantitative des ions fixés sur les résines est plus facile lorsque les résines sont sous forme de **billes** plutôt que broyées (cf. partie 2 du chapitre 3).

La distribution des résines broyées a pu être mesurée par granulométrie laser. Les courbes de distribution granulométrique des résines broyées cationiques (IR120 H) et des résines MB400 sont présentées sur la Figure 36. Les résines billes ont un diamètre compris entre 500 et 700 μm (données fournisseur).

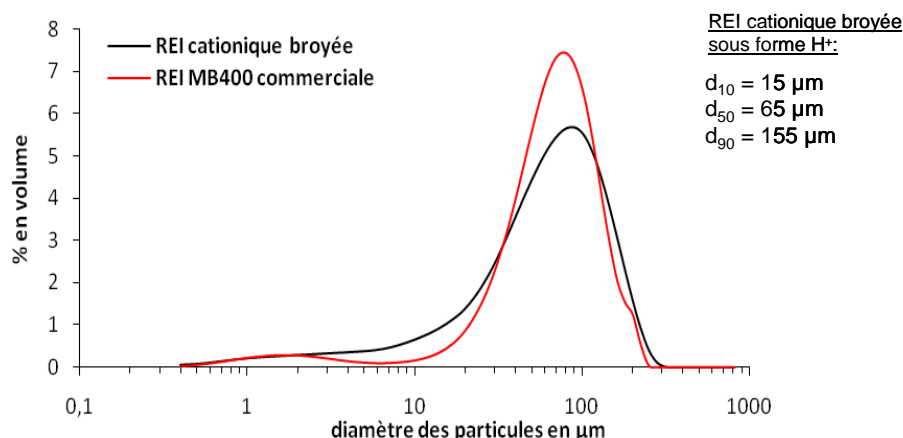


Figure 36 : Courbes de distribution granulométrique des résines cationiques broyées sous forme H^+ (IR120 H) et des résines REI MB400 commerciales (H^+/OH^-) – solvant : eau.

1.1.3 Formes ioniques des résines étudiées et protocole de saturation des résines

Trois formes ioniques de résines cationiques ont été étudiées dans ce travail de thèse : Na^+ , K^+ et Ca^{2+} . Les raisons de ce choix sont les suivantes :

- dans l'industrie nucléaire, les résines à conditionner sont majoritairement sous forme Na^+ ,
- en milieu cimentaire, les principaux cations rencontrés sont les ions Ca^{2+} , Na^+ et K^+ .

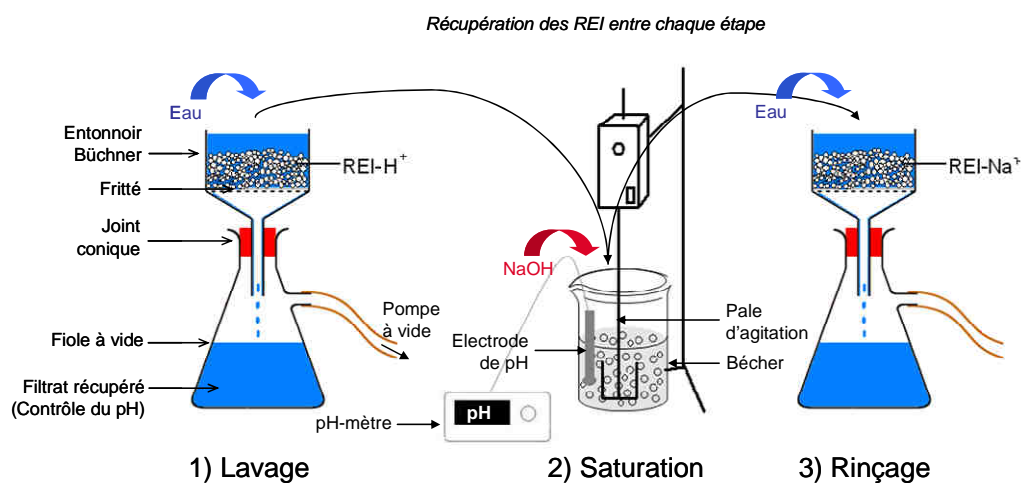


Figure 37 : Schématisation du protocole de saturation de résines initialement sous forme H^+ - Passage sous forme ionique Na^+

Les composantes cationiques (IR120 H) neuves sont livrées sous forme H^+ , qu'elles soient sous forme billes ou broyées. Pour les mettre sous les trois formes ioniques souhaitées, un protocole s'appuyant sur celui utilisé par Rohm & Hass a été mis au point pour saturer les résines. Les différentes étapes du protocole de saturation des résines sont résumées sur le schéma de la Figure 37.

1) Lavage des résines

Avant leur utilisation, les résines sont lavées afin de les débarrasser d'éventuels produits de dégradation qui se forment lors du stockage, ainsi que des produits issus du relargage des composants préalablement retenus par les résines. Pour ce faire, une grande quantité d'eau distillée (en général au moins 3 litres pour 750 g de résines sèches) est percolée à travers le lit de résines placé dans un entonnoir Büchner.

2) Saturation des résines

Une fois lavées, les résines sont mises sous les formes ioniques souhaitées (sodium, potassium ou calcium) en les saturant avec différentes bases (NaOH, KOH, ou $Ca(OH)_2$).

Pour ce faire, 750 g de résines sèches sont placées dans un b cher de 5 L contenant environ 3L d'eau déminéralisée. Les différentes bases (sous forme de pastilles pour NaOH et KOH, et sous forme de poudre pour $Ca(OH)_2$) sont ajoutées lentement à la suspension aqueuse de résines sous agitation mécanique. Le pH est mesuré en continu à l'aide d'une électrode préalablement étalonnée. Les réactions de la résine (REI) avec ces trois bases sont les suivantes :



Une fois tous les sites de la résine saturés par les trois cations Na^+ , K^+ et Ca^{2+} , les bases NaOH, KOH, et $Ca(OH)_2$ deviennent en excès, provoquant une augmentation brutale du pH qui marque l'arrêt des ajouts (Figure 38). L'agitation des résines dans la solution est poursuivie pendant une nuit entière.

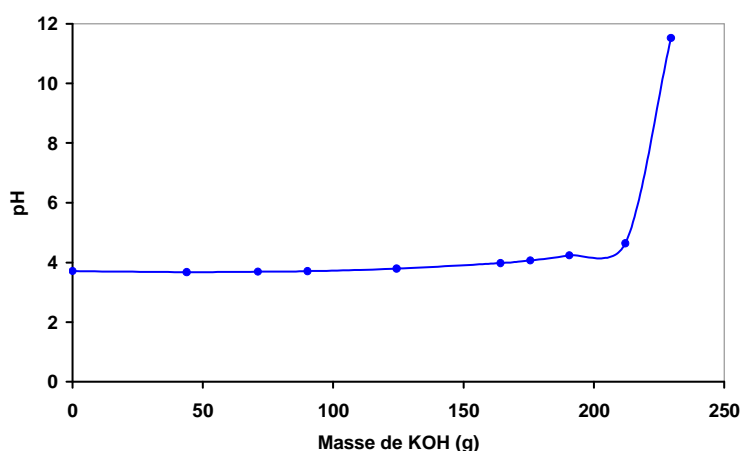


Figure 38 : Suivi du pH lors de la saturation de 1,5 kg de résines cationiques IR120 H humides (extrait sec ~ 50 %) par ajout de KOH.

3) Rinçage des résines

Une fois saturées, les résines sont placées de nouveau dans un entonnoir Büchner afin de les rincer avec de l'eau ultrapure. Ce rinçage a pour but d'éliminer l'excès de base. Le pH du filtrat est contrôlé, et le rinçage est stoppé lorsque le pH n'évolue plus. La valeur finale du pH est comprise entre 7 et 8.

1.2. Mesure de l'extrait sec des REI

Une fois les résines filtrées sur Büchner à la fin de la dernière étape du protocole de saturation des résines (rinçage), leur extrait sec (ES) est mesuré. **Il s'agit du pourcentage massique de REI sèches pour une masse de REI humides donnée.** Cette mesure, permettant de connaître la quantité d'eau dans ces résines, est nécessaire pour leur cimentation car l'eau contenue dans les REI est prise en compte dans la formulation cimentaire.

Pour cette mesure, une petite quantité (~ 2 g) de résines humides sous une forme ionique donnée est séchée pendant 4 h à 55°C avec une thermobalance. Au-delà de 4 h, la masse de résines n'évolue plus. La température de séchage a été limitée à 55°C afin de ne pas dégrader les résines.

L'extrait sec des résines étudiées est répertorié dans le Tableau 12 en fonction de leur forme ionique. Il augmente selon l'ordre suivant : $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{K}^+$. Comme vu dans la partie bibliographique, ces différences s'expliquent par le fait que l'ion Na^+ est plus solvaté que l'ion K^+ . L'eau contenue dans la résine sous forme Na^+ est donc plus importante que celle dans la résine sous forme K^+ et son extrait sec est plus faible. L'ion Ca^{2+} solvaté possède un rayon proche de celui de l'ion Na^+ , mais sa concentration dans la résine est divisée par un facteur 2. La quantité d'eau est donc plus faible (extrait sec plus élevé).

D'autre part, on remarque que l'extrait sec des résines sous forme de billes est supérieur à celui des résines broyées. Ceci peut s'expliquer par le fait que les résines broyées développent une plus grande surface spécifique que les résines billes. Le volume d'eau adsorbé à la surface des résines est donc plus important. Par ailleurs, l'empilement des résines broyées est plus compact que celui des résines billes, ce qui rend la filtration de l'eau plus difficile.

Tableau 12 : Extrait sec mesuré pour des résines broyées et billes sous formes Na^+ , K^+ et Ca^{2+}
(incertitude : $\pm 0,2$ %)

Forme ionique de la résine	Na^+	K^+	Ca^{2+}
Extrait sec des résines broyées (%)	45,3	56,4	53,1
Extrait sec des résines billes (%)	54,3	58,8	55,4

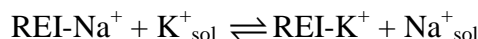
1.3. Mesure des constantes d'échange

1.3.1 Définition d'une constante d'échange

Comme vu précédemment dans la partie bibliographique, les équilibres de fixation des ions sur une résine sont différents suivant les ions considérés. En effet, l'affinité d'une résine pour un ion est d'autant plus élevée que la densité de charge de ce dernier est élevée. Ainsi, l'affinité d'une résine cationique pour un cation augmente avec la charge de celui-ci ($\text{Na}^+ <$

Ca^{2+}), et entre cations de même charge, l'affinité augmente généralement avec le numéro atomique Z de l'élément ($\text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+}$).

Lorsqu'une résine sous une forme ionique donnée (Na^+ par exemple) est mise en contact avec une solution contenant un autre ion (K^+ par exemple), une réaction d'échange réversible peut être écrite de la manière suivante :



On peut alors appliquer la loi d'action de masse à l'équilibre qui s'établit:

$$K_{\text{Na/K}} = \left(\frac{(\text{K}^+)_{\text{REI}} (\text{Na}^+)_{\text{sol}}}{(\text{K}^+)_{\text{sol}} (\text{Na}^+)_{\text{REI}}} \right)_{\text{équi}}$$

$K_{\text{Na/K}}$ étant la constante d'échange à l'équilibre pour une température déterminée, (K^+) et (Na^+) représentant les activités de Na^+ et K^+ dans la résine (REI) et dans la solution (sol).

En première approximation, les activités peuvent être assimilées aux concentrations des deux ions considérés. On définit alors la **constante d'échange** de la manière suivante :

$$K_{\text{Na/K}} = \left(\frac{[\text{K}^+]_{\text{REI}} \times [\text{Na}^+]_{\text{sol}}}{[\text{K}^+]_{\text{sol}} \times [\text{Na}^+]_{\text{REI}}} \right)_{\text{équi}}$$

On peut obtenir la constante d'échange de deux ions A et C à partir des constantes d'échange de chacun de ces ions avec un troisième ion B :

$$K_{\text{A/C}} = K_{\text{A/B}} \cdot K_{\text{B/C}}$$

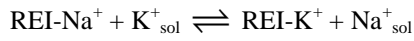
1.3.2 Protocole

Les constantes d'échange des trois ions Na^+ , K^+ et Ca^{2+} ont été mesurées pour chaque couple d'ions (Figure 39) en suivant un protocole en batch.

2 g de REI humides sous une forme ionique donnée (Na^+ , K^+ , ou Ca^{2+}) sont introduits dans des pots en polystyrène contenant 50 mL de solution de concentration variable en ions à échanger (sous leur forme nitrate). Le rapport x_i (Figure 39) entre le nombre de charges positives initialement fixées sur la résine et le nombre de charges de même signe introduites en solution est successivement fixé aux valeurs suivantes : 0,25 ; 0,375 ; 0,5 ; 0,625 ; 0,75 ; 0,875 ; et 1. Les pots sont fermés et mis en agitation pendant 24 heures dans une pièce climatisée à 25°C.

La totalité de la solution et des grains de résines est ensuite prélevée dans une seringue de 50 mL et filtrée à 0,45 μm à travers un filtre seringue afin de séparer les résines de la solution. Les concentrations ioniques des solutions sont mesurées par chromatographie ionique. Tous les essais sont triplés afin de vérifier la répétabilité des mesures et de pouvoir éliminer, le cas échéant, un point aberrant.

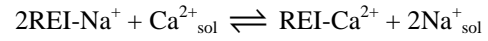
➤ REI sous forme Na^+ en contact avec une solution contenant des ions K^+ :



$$K_{\text{Na/K}} = \left(\frac{[\text{K}^+]_{\text{REI}} \times [\text{Na}^+]_{\text{sol}}}{[\text{K}^+]_{\text{sol}} \times [\text{Na}^+]_{\text{REI}}} \right)_{\text{éq}}$$

$$x_k = \frac{(n_k)_{\text{sol}}}{(n_{\text{Na}})_{\text{initialREI}}}$$

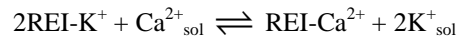
➤ REI sous forme Na^+ en contact avec une solution contenant des ions Ca^{2+} :



$$K_{\text{Na/Ca}} = \left(\frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{REI}} \times [\text{Na}^+]_{\text{sol}}^2}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{sol}} \times [\text{Na}^+]_{\text{REI}}^2} \right)_{\text{éq}}$$

$$x_{\text{Ca}} = \frac{2(n_{\text{Ca}})_{\text{sol}}}{(n_{\text{Na}})_{\text{initialREI}}}$$

➤ REI sous forme K^+ en contact avec une solution contenant des ions Ca^{2+} :



$$K_{\text{K/Ca}} = \left(\frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{REI}} \times [\text{K}^+]_{\text{sol}}^2}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{sol}} \times [\text{K}^+]_{\text{REI}}^2} \right)_{\text{éq}}$$

$$x_{\text{Ca}} = \frac{2(n_{\text{Ca}})_{\text{sol}}}{(n_{\text{K}})_{\text{initialREI}}}$$

Figure 39 : Définition des constantes d'échange des trois ions Na^+ , K^+ et Ca^{2+} mesurées pour chaque couple d'ions et du rapport x_i .

1.3.3 Résultats expérimentaux

Les logarithmes décimaux des constantes d'échange calculées à partir des concentrations des ions présents en solution pour les trois échanges ioniques étudiés (Figure 39) sont représentés en fonction du rapport x_i sur la Figure 40.

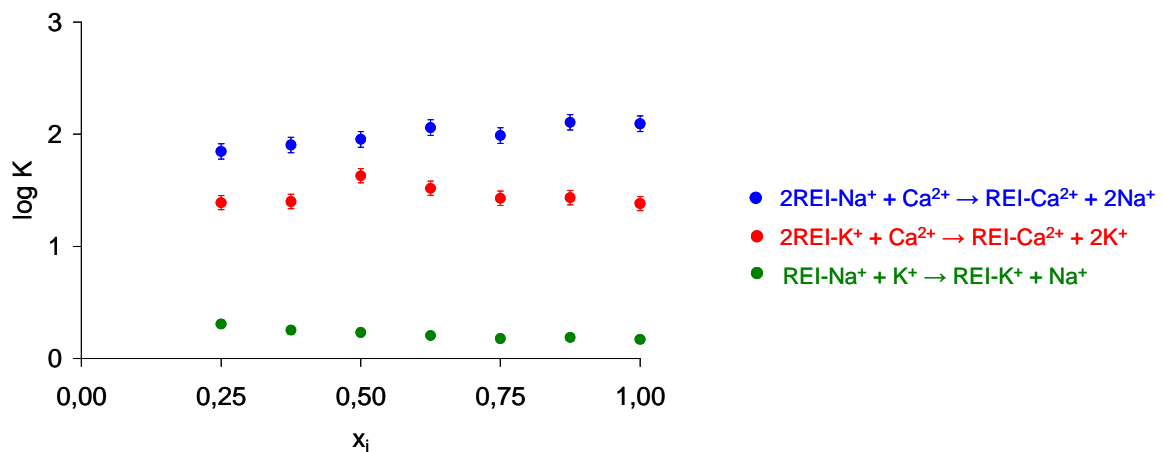


Figure 40 : Evolution en fonction du rapport x_i du logarithme décimal des constantes d'échange calculées à partir des concentrations des ions présents en solution à l'équilibre pour trois échanges ioniques.

Plusieurs points peuvent être soulignés.

- Pour chaque échange ionique étudié, les constantes d'échange sont quasiment identiques quel que soit le rapport x_i . Ceci indique que l'équilibre a bien été atteint dans chaque essai.
- Les constantes d'échange sont toutes positives, traduisant une affinité plus forte pour les ions présents en solution pour les trois échanges ioniques étudiés.
- On retrouve le fait que l'affinité augmente avec le numéro atomique Z de l'élément ($\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$).

Les moyennes des logarithmes des constantes ont été calculées pour chaque échange ionique. Elles sont répertoriées dans le Tableau 13 ainsi que les écarts-types associés. Notons que même si les échanges inverses n'ont pas été étudiés, les constantes d'échanges associées sont les inverses de celles calculées ici (ou les opposés si on raisonne en logarithme).

Tableau 13 : Logarithmes décimaux des constantes d'échange mesurées à 25°C – Etude des échanges ioniques Na/K, Na/Ca, et K/Ca.

Forme initiale de la REI	Ion présent dans la solution	log (K) à 25°C	Ecart-type
Na^+	K^+	0,22	0,05
Na^+	Ca^{2+}	1,99	0,10
K^+	Ca^{2+}	1,48	0,09

1.4. Modélisation des échanges ioniques

A partir des constantes d'échange déterminées expérimentalement pour des systèmes binaires, nous avons souhaité développer un modèle thermodynamique permettant de prévoir la charge des résines lorsque celles-ci sont en contact avec une solution contenant un mélange de cations. Pour cela, le code de calcul CHESS (Van Der Lee, 1998) a été utilisé et les simulations effectuées ont été validées par l'expérience.

1.4.1 Construction de la base de données thermodynamique chess_REI.tdb

CHESS est un logiciel permettant de simuler l'évolution d'un système chimique initial vers son état d'équilibre thermodynamique. L'ensemble des calculs repose sur les constantes de formation d'espèces chimiques renseignées dans une base de données thermodynamiques. De manière simplifiée, CHESS calcule les produits d'activité ionique et fait évoluer le système par des réactions en solution, de précipitation, de dissolution et des réactions d'échange sur des sites de surface afin de satisfaire aux constantes de formation renseignées dans la base de données.

La validité de la simulation repose principalement sur la justesse des valeurs des constantes de formation des espèces répertoriées dans la base de données. Les différentes bases de données thermodynamiques existantes, telles que chess.tdb, EQ3/6.tdb, MINEQL.tdb etc. ne sont pas exhaustives et nécessitent d'être complétées lorsque certains systèmes sont considérés.

C'est le cas dans cette étude : la base de données utilisée est chess.tdb à laquelle a été ajoutée une nouvelle espèce organique (notée REI) pour laquelle on définit des sites d'échange (Figure 41).

Il est à noter que le formalisme de la base permet de définir une densité surfacique de sites (en mmol/m²), mais pas une densité massique (en mmol/g de REI sèches) de sites. Cette difficulté est contournée en attribuant arbitrairement aux résines sèches une surface spécifique de 1 m²/g. Trois bases sont définies en fonction de la forme ionique initiale des résines. Les constantes associées aux réactions d'échange ionique sont celles déterminées expérimentalement sur les systèmes binaires (ce sont les logarithmes décimaux des constantes de formation qui doivent être renseignés).

<p>1) <u>Espèces organiques</u> REI { composition = unknown vol.wt. = 1100 kg/m³ site >REI-Na+ { exch.cap. = 4.8 mmol/m² # capacité d'échange = 4.8 mmol/g de résines sèches }</p> <p>2) <u>Sites de surface</u> surface-sites { >REI-K+ { composition = 1 >REI-Na+, 1 K[+], -1 Na[+] logK = 0.22(25), } >REI-Ca²⁺ { composition = 2 >REI-Na+, 1 Ca[2+], -2 Na[+] logK = 1.99 (25), }</p>	<p>Extrait de la base de données pour des REI initialement sous forme Na⁺</p>
---	--

Figure 41 : Extrait de la base de données thermodynamiques chess_REI.tdb pour des REI initialement sous forme Na⁺.

1.4.2 Mesures expérimentales

La sélectivité des résines vis-à-vis de deux ions présents simultanément en solution a été déterminée expérimentalement. Le protocole utilisé est le même que pour les systèmes binaires.

Des résines sous une forme ionique donnée (Na⁺, K⁺ et Ca²⁺) sont mises en contact avec une solution contenant deux autres cations en concentration identique mais variable (x_i = rapport entre le nombre de charges positives initialement fixées sur la résine et le nombre de charges de même signe introduites en solution. Ce rapport varie entre 0 et 1 d'un essai à l'autre). Après 24 h, les solutions sont séparées des résines par filtration et analysées par chromatographie ionique.

1.4.3 Comparaison des concentrations mesurées et calculées des ions en solution à l'équilibre après échanges ioniques

Les différents systèmes ternaires étudiés sont récapitulés dans le Tableau 14, ainsi que les concentrations des cations en solution à l'équilibre, mesurées expérimentalement et calculées à l'aide du code CHESS. Les résultats de tous les tests effectués sont répertoriés en Annexe 3.

On remarque que les valeurs des concentrations prédites par CHESS sont proches de celles obtenues expérimentalement, validant ainsi les constantes d'échanges déterminées précédemment et la modélisation des échanges ioniques.

Tableau 14 : Comparaison des concentrations mesurées et calculées en solution à l'équilibre, lorsque 2 g de résines sous forme Na^+ ou Ca^{2+} sont mises en contact avec des solutions contenant deux autres cations ($\text{Ca}^{2+} + \text{K}^+$ ou $\text{Na}^+ + \text{K}^+$).

	x_i	Nature des ions	Concentrations initiales en solution (mmol/L)	Concentrations finales mesurées en solution (mmol/L)	Concentrations finales calculées en solution (mmol/L)	Ecart expérience / modélisation $\frac{\Delta c}{c}$ (%)
Forme initiale de la REI: Na^+ Ions en solution : K^+ et Ca^{2+}	$x = 0,75$	K^+	72,95	52,46	50,30	4,12
		Na^+	0,00	80,69	79,30	1,72
		Ca^{2+}	36,48	7,83	8,13	3,89
	$x = 1$	K^+	97,27	77,54	73,48	5,25
		Na^+	0,00	85,83	84,43	1,62
		Ca^{2+}	48,63	18,10	18,25	0,93
Forme initiale de la REI: Ca^{2+} Ions en solution : K^+ et Na^+	$x = 0,75$	K^+	80,06	62,40	57,70	7,54
		Na^+	80,06	71,52	65,83	7,96
		Ca^{2+}	0,00	16,03	18,25	13,99
	$x = 1$	K^+	106,75	86,47	79,36	8,22
		Na^+	106,75	97,74	89,52	8,39
		Ca^{2+}	0,00	19,65	22,27	13,38

En résumé

Référence REI	Amberlite IR120 H
Type	Cationique
Nature chimique du squelette	Polystyrène réticulé avec du divinylbenzène (DVB)
Groupe fonctionnel	Sulfonique
Forme ionique commerciale	H ⁺
Taux de réticulation	8 % DVB
Granularité	Billes : 500 – 700 µm Broyées : d ₁₀ = 15 µm, d ₅₀ = 65 µm, d ₉₀ = 155 µm (REI-H ⁺ dans l'eau)
Capacité d'échange	4,8 méq/g de REI sèches sous forme H ⁺
Densité apparente des REI humides (ES = ~ 50 %)	1,09
Formes ioniques étudiées	Na ⁺ , K ⁺ , et Ca ²⁺

Extrait sec (%)		Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺
	Broyées	45,3	56,4	53,1
	Billes	54,3	58,8	55,4

Constantes d'échange (K)	Echanges	Log K
	$\text{REI-Na}^+ + \text{K}^+_{\text{sol}} \rightarrow \text{REI-K}^+ + \text{Na}^+_{\text{sol}}$	0,22 ± 0,05
	$2\text{REI-Na}^+ + \text{Ca}^{2+}_{\text{sol}} \rightarrow \text{REI-Ca}^{2+} + 2\text{Na}^+_{\text{sol}}$	1,99 ± 0,10
	$2\text{REI-K}^+ + \text{Ca}^{2+}_{\text{sol}} \rightarrow \text{REI-Ca}^{2+} + 2\text{K}^+_{\text{sol}}$	1,48 ± 0,09

2. ETUDE DES DEFORMATIONS LIBRES DE RESINES CATIONIQUES

Dans cette deuxième partie, les déformations libres des résines induites par une variation de la pression osmotique de la solution externe ainsi que par des changements de forme ionique des résines sont mesurées. Pour cela, deux méthodes sont mises au point : la première par mesure du volume de lits de résines cationiques billes et la seconde par mesure au microscope optique du diamètre des billes de résine.

2.1. Méthodes de mesure, limites et possibilités

Afin de déterminer les variations dimensionnelles des résines, deux méthodes de mesure ont été comparées : la mesure du volume d'un lit de REI à l'aide d'une éprouvette graduée, et celle du diamètre d'une bille de résine par microscopie optique.

2.1.1 Mesure du volume d'un lit de résines avec éprouvette graduée

2.1.1.1 Principe

Des résines billes sous une forme ionique donnée (Na^+ par exemple) sont mises dans un premier temps en équilibre avec l'eau, par percolation dans un entonnoir Büchner, puis récupérées et placées dans une éprouvette graduée de 100 mL contenant de l'eau (Figure 42). Afin d'obtenir le meilleur empilement possible, il est préférable de remplir préalablement l'éprouvette d'eau et d'y verser délicatement les résines tout en frappant doucement l'éprouvette. Le volume occupé par le lit de résines est mesuré afin d'être comparé aux valeurs suivantes. L'intégralité des résines est ensuite récupérée, puis placée de nouveau dans l'entonnoir Büchner afin d'être mises en équilibre avec une autre solution (NaNO_3 , à 0,5 mol/L par exemple). L'opération est répétée autant de fois qu'il le faut.

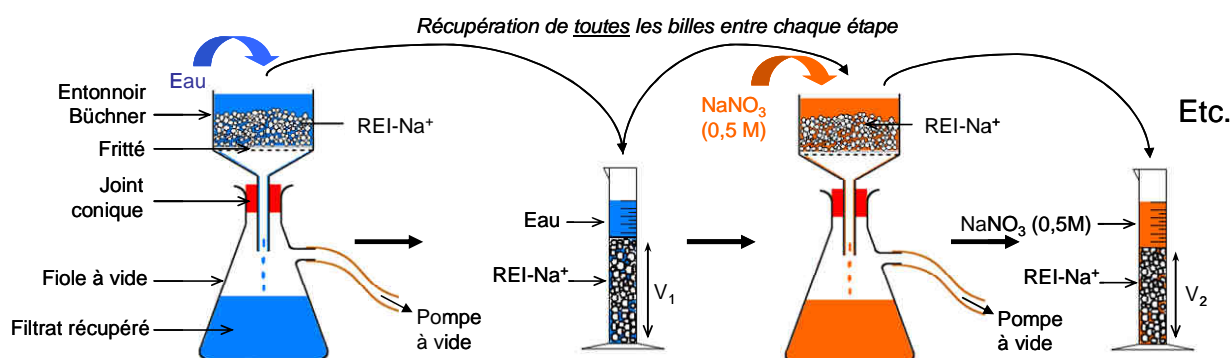


Figure 42 : Schématisation de la méthode de mesure des variations volumiques d'un lit de résines billes dans une éprouvette graduée suite à la percolation de différentes solutions (ici eau puis NaNO_3).

2.1.1.2 Limites

Cette expérience présente plusieurs inconvénients/difficultés :

- La manipulation des résines est délicate : aucune bille ne doit être perdue entre les différentes étapes. Dans le cas contraire, l'expérience doit être recommencée du début.
- La mesure s'effectue sur un lit de résines : les billes peuvent s'empiler de différentes manières, ce qui peut avoir une influence sur la mesure des déformations volumiques. De plus, le tassement des grains peut amortir les variations volumiques des résines.
- L'expérience est longue à mettre en œuvre : la mise en équilibre des résines avec les différentes solutions dans les entonnoirs Büchner et la manipulation délicate des billes de résine rendent cette méthode longue et fastidieuse.

2.1.2 Mesure du diamètre d'une bille de résine au microscope optique

2.1.2.1 Principe

Une bille de résine sous une forme ionique donnée (Na^+ par exemple) est placée dans une boîte de Petri contenant une solution (eau par exemple) (Figure 43).

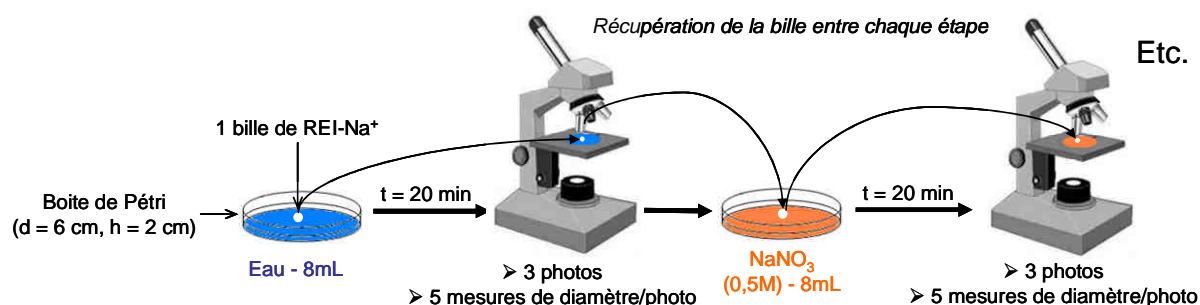


Figure 43 : Schématisation de la méthode de mesure des variations volumiques d'une bille de résine dans différentes solutions par microscopie optique.

Le diamètre de la bille est mesuré à l'aide d'un microscope optique (Nikon Eclipse LV100) directement dans la boîte de Petri contenant la solution, en réalisant la mise au point sur le contour des billes (Figure 44-a). Puis, un cercle est dessiné à l'aide du logiciel Olympus Analysis à partir de trois points placés manuellement sur le contour de la bille (Figure 44-b). Une fois la mesure effectuée, la bille est récupérée délicatement à l'aide d'une spatule et placée dans une autre solution (NaNO_3 à 0,5 mol/L par exemple). L'opération est répétée autant de fois que nécessaire. Le protocole de la méthode de mesure est précisé en Annexe 2.1.

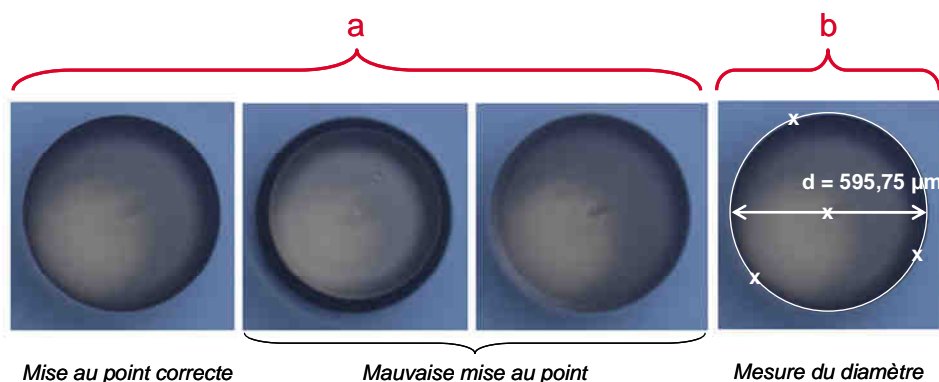


Figure 44 : a) Influence de la mise au point du microscope optique sur la netteté du contour d'une bille de résine ; b) Positionnement de trois points sur le contour de la résine pour la mesure du diamètre de la bille.

Remarques :

1) Le temps entre le moment où la bille est introduite dans la solution et la réalisation de la mesure du diamètre au microscope optique a été déterminé après avoir effectué quelques tests de cinétique.

Les résultats ont montré que les variations volumiques s'effectuent très rapidement (~ 5 min) lorsque les variations volumiques sont progressives (~ 2 % de variation volumique). Cependant dans certains cas, lorsque le gonflement ou la contraction de la bille sont provoqués de façon « brutale », c'est-à-dire lorsque le volume de la bille augmente ou diminue d'environ 10 % (variation volumique maximale observée), l'équilibre est atteint en 10 minutes environ. Un temps d'équilibrage de 20 min a été choisi afin d'être sûr que le volume de la bille ne varie plus.

2) Cette méthode de mesure a également été envisagée sur des résines broyées en mesurant non pas un volume (par mesure du diamètre), mais une surface grâce à un logiciel d'analyse d'images. Cependant lors de la manipulation de la résine entre les différentes étapes, la surface apparente peut ne pas être la même. Il est donc impossible de suivre les variations surfaciques de la résine. De plus, la résine peut se désagréger lors de sa manipulation entre les différentes étapes (Figure 45).

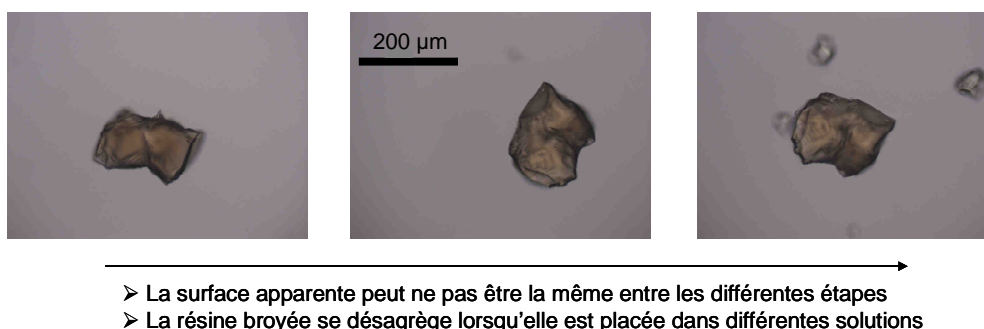


Figure 45 : Résine broyée sous forme Na^+ placée successivement dans de l'eau puis dans une solution de NaNO_3 de concentration croissante (0,2 mol/L et 0,4 mol/L) observée par microscopie optique – Mise en évidence de la désagrégation de la REI.

2.1.2.2 Limites

Cette expérience présente plusieurs inconvénients/difficultés :

- Faible profondeur de champ du microscope optique : la faible profondeur de champ du microscope permet l'observation correcte d'une bille de résine lorsque la mise au point est bien faite, mais elle ne permet pas l'observation simultanée de plusieurs billes. Dès lors, les statistiques deviennent longues et difficiles à réaliser.
- Fragilité des résines : les résines étant fragiles, les billes peuvent être endommagées lors de leur manipulation entre les différentes étapes. Pour éviter cela, les billes sont « glissées » dans la boîte de Petri et prélevées délicatement avec une spatule et non manipulées avec une pince.

2.1.2.3 Statistiques

Afin de savoir si les variations dimensionnelles observées relèvent bien de l'action des différents facteurs étudiés ou si elles sont le résultat d'erreurs inhérentes à la mesure, une

analyse statistique a été effectuée. Pour chaque essai (une bille dans une solution), trois photos ont été prises et pour chaque photo, cinq mesures de diamètre ont été effectuées. Les mesures réalisées pour un essai sont présentées dans le Tableau 15. Ils permettent de conclure que les résultats des trois photos prises ne sont pas significativement différents avec un niveau de confiance de 95 %.

Tableau 15 : Mesure du diamètre d'une bille de Na^+ dans une solution de NaNO_3 à 2 mol/L - Etude statistique

Forme ionique de la résine	Solution	Diamètre mesuré (μm)		
		Photo 1	Photo 2	Photo 3
Na^+	NaNO_3 (2 mol/L)	555,19	554,35	556,00
		556,03	556,52	554,32
		555,41	555,11	552,97
		556,83	555,05	555,31
		554,47	554,59	554,54

2.1.3 Cohérence des deux méthodes de mesures

Comme le montre la Figure 46, les deux méthodes de mesure (mesure sur lit de résine et mesure au microscope optique) donnent des résultats similaires.

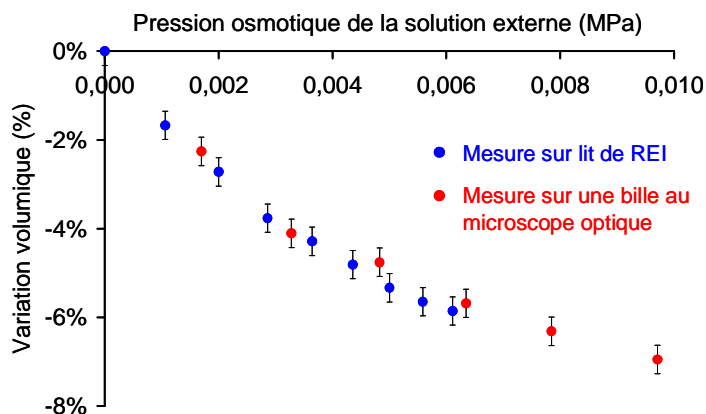


Figure 46 : Variations volumiques de résines sous forme K^+ en fonction de la solution externe aux résines (KNO_3) – Comparaison des deux méthodes de mesures (sur lit de résines billes et par microscopie optique sur une bille de résine).

Dans la suite de ce chapitre, les résultats présentés ont été obtenus par la méthode de mesure par microscopie optique.

2.2. Tests effectués

D'après l'analyse bibliographique concernant les résines, deux paramètres sont à l'origine des variations dimensionnelles des REI dans des solutions ioniques :

- les **échanges ioniques** ;

- la différence de concentrations entre la solution interne aux résines et la solution externe qui provoque une **différence de pression osmotique** entre ces deux solutions. Pour compenser cette différence de pression osmotique, une certaine quantité d'eau pénètre ou sort des résines, provoquant ainsi soit un gonflement, soit une contraction des résines. Le système s'équilibre lorsque la tension mécanique provoquée par le gonflement compense la différence de pression osmotique entre les deux solutions.

Remarque : la pression osmotique à l'intérieur des résines n'étant pas connue, nous avons étudié **l'influence d'une variation de la pression osmotique de la solution externe aux résines** sur leurs déformations volumiques. Le calcul de la pression osmotique de la solution externe s'appuie sur la relation de Van't Hoff (Eq.1).

$$\pi = \phi RT \sum_i c_i \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec, π : pression osmotique de la solution (Pa)

ϕ : coefficient osmotique

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : température (K)

c_i : concentration de l'ion i dans la solution (mol.L^{-1}).

Le coefficient osmotique est un facteur de correction qui rend compte de la non-idéalité de la solution. Il a été déterminé pour chaque solution par calcul avec le logiciel PHREEQC (Plummer et al., 1988), logiciel de spéciation permettant de modéliser les comportements de nombreux composés minéraux dans des solutions relativement concentrées (dissolution précipitation, complexation de surface, propriétés de la double couche, etc.). La base de données thermodynamiques de Pitzer a été utilisée.

Une série de tests a ainsi été effectuée afin d'étudier l'influence de ces deux paramètres sur les déformations volumiques des résines. Les essais sont répertoriés dans le Tableau 16 et détaillés dans les paragraphes qui suivent.

Tableau 16 : Tests effectués pour étudier l'influence de différents paramètres sur les variations volumiques de résines billes cationiques (méthode de mesure par microscopie optique).

	Mesure 1	Mesure 2	Mesures suivantes
Test 1	REI-H + Eau Changement de forme de la bille de résine (NaOH – 0,1 mol/L)	REI-Na + Eau	REI-Na + NaNO ₃ de concentration croissante (0,2 → 3,5 mol/L)
Test 2	REI-H + Eau Changement de forme de la bille de résine (KOH – 0,1 mol/L)	REI-K + Eau	REI-K + KNO ₃ de concentration croissante (0,2 → 3,5 mol/L)
Test 3	REI-H + Eau Changement de forme de la bille de résine (Ca(OH) ₂ – 0,1 mol/L)	REI-Ca + Eau	REI-Ca + Ca(NO ₃) ₂ de concentration croissante (0,2 → 3,5 mol/L)

Influence de la variation de pression osmotique de la solution externe

Influence de la forme ionique des résines

2.3. Influence de la variation de la pression osmotique de la solution externe sur le volume des REI

2.3.1 Tests effectués

Dans un premier temps, on se propose d'étudier l'influence de la variation de pression osmotique de la solution externe des résines sur leur volume (pour une forme ionique de résines donnée). Il s'agit des tests 1, 2 et 3 (encadrés rouges - Tableau 16).

Pour cela, trois billes de résines initialement sous forme H^+ sont introduites dans trois boîtes de Petri différentes contenant chacune de l'eau. Après mesure des diamètres dans l'eau, les 3 billes de résines sont placées dans des solutions de NaOH, KOH et $Ca(OH)_2$ à 0,1 mol/L afin de passer les résines respectivement sous formes Na^+ , K^+ et Ca^{2+} . Les trois billes sont ensuite de nouveau placées dans de l'eau afin de les rincer. Après mesure des diamètres, les billes sous formes Na^+ , K^+ et Ca^{2+} sont respectivement placées dans des solutions de $NaNO_3$, KNO_3 et $Ca(NO_3)_2$ de concentrations croissantes (afin d'augmenter la pression osmotique de la solution). Aucun échange ionique n'est possible dans les trois cas : seule l'influence de la variation de pression osmotique de la solution externe des résines sur leur volume est étudiée. Le diamètre des billes est mesuré pour chaque concentration testée.

L'intérêt de commencer les tests à partir de résines sous forme H^+ est précisé dans le paragraphe 2.4.1.

2.3.2 Résultats

La variation volumique relative d'une bille de résine induite par l'augmentation de la pression osmotique de la solution externe est reportée sur la Figure 47 pour les trois formes ioniques considérées. Le volume de la bille de REI dans l'eau pure est pris comme référence pour chaque forme ionique. Dans les trois cas étudiés, la bille se contracte lorsque la pression osmotique de la solution externe augmente. Ceci peut s'expliquer par le départ d'une fraction d'eau contenue dans la résine pour diminuer la pression osmotique de la solution externe (en diminuant sa concentration).

Lorsque les résines sont sous forme Na^+ et K^+ , les déformations volumiques diminuent linéairement avec l'augmentation de la pression osmotique de la solution externe et se superposent quasiment. L'équation de la droite qui passe par les points expérimentaux est la suivante (Eq.2) :

$$y(\%) = -9,6x * 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Avec, x : variation de pression osmotique dans la solution externe aux résines (en MPa),

y : variation volumique relative des résines (%).

Lorsque les résines sont sous forme Ca^{2+} , il existe également une relation de linéarité entre les variations de volume et la variation de la pression osmotique de la solution externe, mais ces déformations sont moins élevées que pour les résines sous forme Na^+ et K^+ . L'équation de la droite qui passe par les points expérimentaux est la suivante (Eq.3) :

$$y(\%) = -5,0x * 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

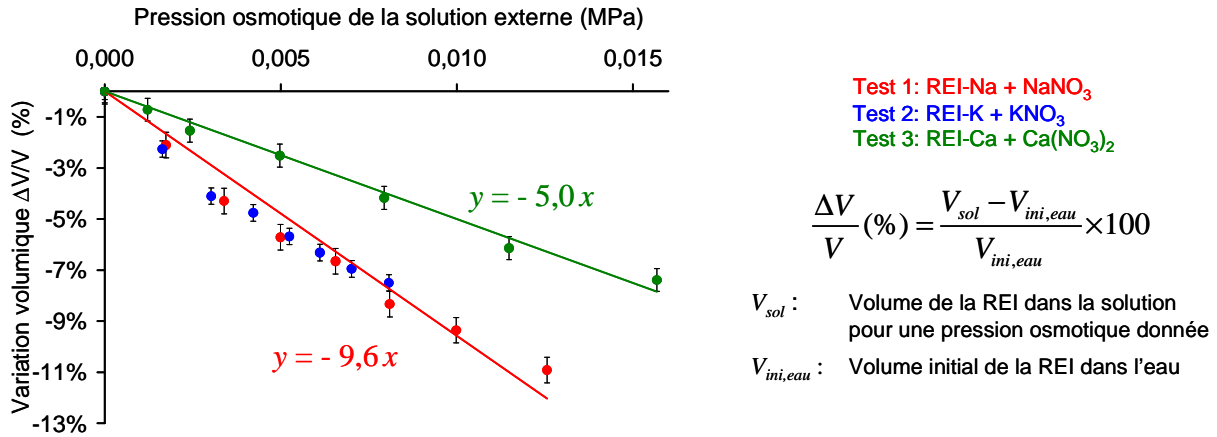


Figure 47 : Influence de la pression osmotique de solutions de NaNO_3 , KNO_3 et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sur les variations volumiques de trois billes de résines sous formes Na^+ , K^+ , et Ca^{2+} .

Ces résultats indiquent que si des résines sont enrobées dans un matériau cimentaire, leur volume pourra être modifié avec les variations de la pression osmotique de la solution interstitielle. Ces déformations volumiques seront plus élevées lorsque les résines seront sous forme Na^+ et K^+ que lorsqu'elles seront sous forme Ca^{2+} .

2.4. Influence des échanges ioniques sur le volume des REI

2.4.1 Tests effectués

L'influence des échanges ioniques sur le volume des REI est étudiée dans cette partie (encadré vert dans le Tableau 16). Pour cela, les volumes des trois billes sous forme Na^+ , K^+ , et Ca^{2+} déjà mesurés dans l'eau dans les tests 1, 2 et 3 sont comparés aux volumes initiaux de ces mêmes billes sous forme H^+ placées dans l'eau. Les variations volumiques induites par les échanges ioniques sont alors calculées pour les trois cas suivants :

- $\text{H}^+ \rightarrow \text{Na}^+$,
- $\text{H}^+ \rightarrow \text{K}^+$
- $2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$

2.4.2 Résultats

La Figure 48-a présente les déformations volumiques des résines engendrées par les trois échanges ioniques étudiés. Les résines se contractent dans tous les cas, mais la contraction est plus élevée lorsque les ions H^+ sont échangés par les ions K^+ (- 14,2 %) ou Ca^{2+} (- 13,8 %) que lorsqu'ils le sont par les ions Na^+ (- 8,7 %). Les résines peuvent être classées par volumes décroissants en fonction de leur charge ionique : $\text{H}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ (Figure 48-b).

Il convient de noter que l'ion sodium a un rayon ionique solvaté plus élevé ($\sim 4 \text{ \AA}$) que celui du potassium ($\sim 3,2 \text{ \AA}$) (Riemann and Walton, 1970). En ce qui concerne l'ion calcium, son rayon ionique solvaté est proche de celui de l'ion Na^+ , mais comme il s'agit d'un cation divalent, sa concentration dans la résine est réduite d'un facteur 2. Ainsi, à valence constante, plus la solvation des ions fixés par les REI est élevée, plus le volume de la REI est important.

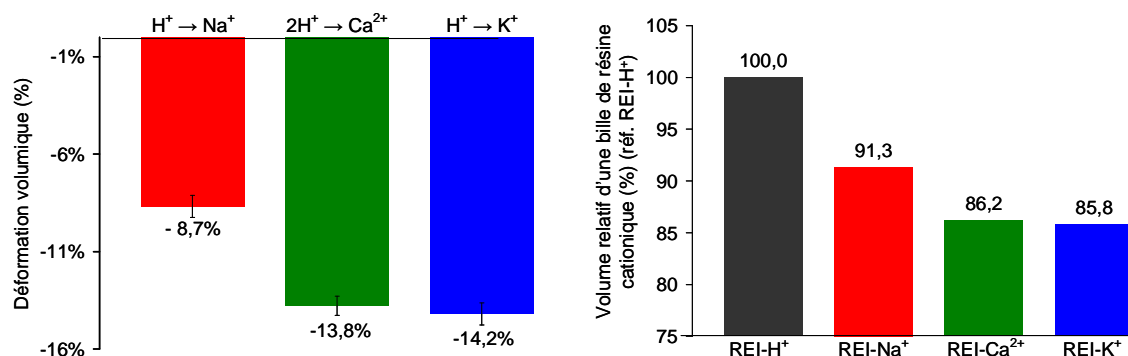


Figure 48 : (gauche) Variations volumiques d'une bille de résine initialement sous forme H^+ après échange ionique avec les ions Na^+ , K^+ et Ca^{2+} ; (droite) Volume relatif d'une bille de résine sous différentes formes ioniques (H^+ , Na^+ , K^+ et Ca^{2+}) - Réf. REI sous forme H^+

Les variations volumiques engendrées par les échanges ioniques Na^+/K^+ , $2Na^+/Ca^{2+}$ et $2K^+/Ca^{2+}$, à concentration nulle de la solution externe (eau pure), ont été calculées à partir de ces résultats (Tableau 17). Les variations volumiques les plus importantes sont observées pour les échanges Na^+/K^+ ($\pm 6,1$ %), et $2Na^+/Ca^{2+}$ ($\pm 5,6$ %). L'échange entre les ions K^+ et Ca^{2+} n'entraîne pas de variation volumiques importante ($\pm 0,48$ %).

Tableau 17 : Variations volumiques des résines engendrées par les échanges ioniques Na^+/K^+ , $2Na^+/Ca^{2+}$, et $2K^+/Ca^{2+}$ (à concentration nulle de la solution externe des résines- eau pure, $\pm 0,2$ %).

Gonflement des résines	Contraction des résines
$K^+ \rightarrow Na^+ : +6,1$ %	$Na^+ \rightarrow K^+ : -6,1$ %
$Ca^{2+} \rightarrow 2Na^+ : +5,6$ %	$2Na^+ \rightarrow Ca^{2+} : -5,6$ %
$2K^+ \rightarrow Ca^{2+} : +0,48$ %	$Ca^{2+} \rightarrow 2K^+ : -0,48$ %

Nous retiendrons pour la suite que le gonflement de résines placées en milieu cimentaire peut être induit par les échanges $K^+ \rightarrow Na^+$ et $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^+$. En revanche, la fixation de calcium par une résine initialement sous forme Na^+ s'accompagne d'une contraction des résines. Les échanges entre les ions K^+ et Ca^{2+} n'ont que peu d'influence sur le volume des résines.

2.5. Les déformations des résines sont-elles élastiques ?

2.5.1 Test effectué

Cinq cycles de contraction/gonflement ont été effectués sur une même bille de résine sous forme Na^+ , placée alternativement dans de l'eau puis dans une solution de $NaNO_3$ à 0,6 mol/L. Le diamètre de la bille a été mesuré entre chaque étape selon le protocole du paragraphe 2.1.2 de cette partie. Une seconde série d'essais a ensuite été effectuée sur cette même bille avec une concentration de la solution de $NaNO_3$ à 2 mol/L.

2.5.2 Résultats

Les volumes de la bille mesurés dans les différentes solutions sont présentés sur la Figure 49. Les variations de volume observées pour une solution donnée sont du même ordre de grandeur que l'erreur de la méthode de mesure. Aucun phénomène d'hystérèse n'est mis en

évidence. On peut donc en déduire que, dans la gamme de concentrations étudiées ($0 \rightarrow 2$ mol/L), les déformations de la résine peuvent être considérées comme élastiques.

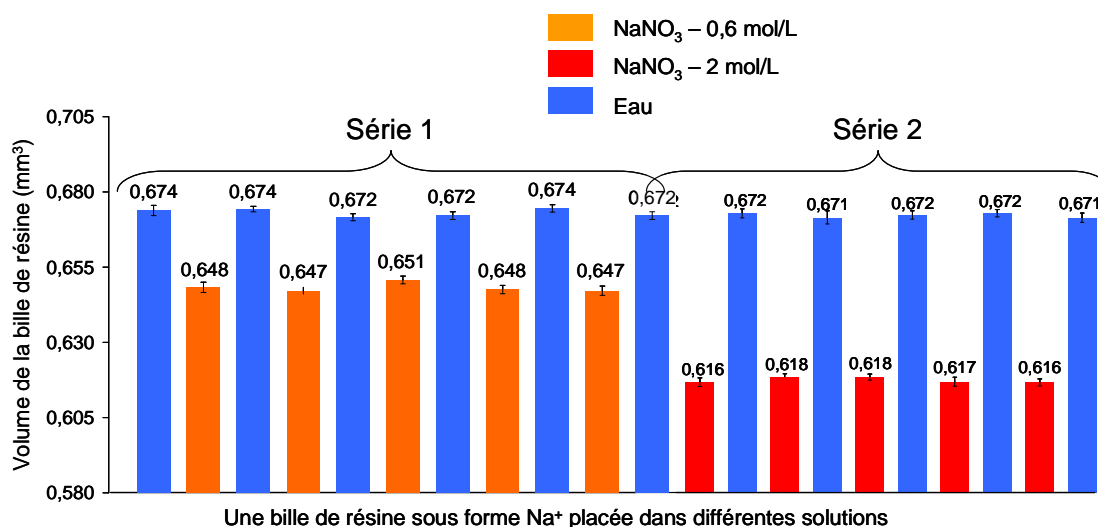


Figure 49 : Volume d'une bille de REI sous forme Na^+ placée alternativement dans de l'eau puis dans des solutions de NaNO_3 de concentration 0,6 mol/L ou 2 mol/L – Déformations élastiques.

En résumé

- Le volume des résines peut être modifié en faisant varier deux paramètres : la pression osmotique de la solution externe aux REI et la nature des ions fixés sur les REI (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}).

Influence de la variation de la pression osmotique de la solution externe des REI : à forme ionique constante, le volume des résines croît linéairement lorsque la pression osmotique de la solution dans laquelle elles sont placées diminue. Ces gonflements sont plus élevés lorsque les résines sont sous forme Na^+ et K^+ que lorsqu'elles sont sous forme Ca^{2+} .

Lorsque les résines sont sous forme Na^+ et K^+ , la relation linéaire qui relie la variation de la pression osmotique de la solution externe et la variation volumique des résines est la suivante :

$$y(\%) = -9,6x * 100$$

Lorsque les résines sont sous forme Ca^{2+} , la relation devient :

$$y(\%) = -5,0x * 100$$

Avec, x : variation de pression osmotique dans la solution externe aux résines (en MPa),

y : variation volumique relative des résines (%).

Influence des échanges ioniques : les résines peuvent être classées par volumes décroissants en fonction de leur forme ionique : $\text{H}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$. Les variations volumiques les plus importantes sont observées pour les échanges $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$ ($\pm 6,1\%$), et $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ ($\pm 5,6\%$). L'échange entre les ions 2K^+ et Ca^{2+} n'entraîne pas de variation volumique importante ($\pm 0,48\%$).

- Les REI subissent des déformations élastiques dans la gamme de concentrations étudiées ($0 \rightarrow 2$ mol/L).

3. MESURE DES PRESSIONS DE GONFLEMENT INDUITES PAR LES RESINES EN MILIEU CONTRAINT

Dans cette dernière partie, nous étudions les pressions engendrées par des compacts de REI soumises à un échange ionique ou à une modification de la pression osmotique de leur solution externe lorsque leurs déformations volumiques sont empêchées.

3.1. Dispositif expérimental

3.1.1 Principe

Une méthode a été développée afin de mesurer les pressions de gonflement exercées par les résines lorsque leurs déformations sont empêchées, comme dans le cas d'un confinement dans une matrice d'enrobage. Cette méthode basée sur des expériences réalisées par Matsuda en 1992 (Matsuda et al., 1992a) consiste à soumettre les résines à un échange ionique ou à une variation de la pression osmotique de leur solution externe tout en empêchant leurs déformations. La pression de gonflement est obtenue en mesurant la contrainte axiale développée sur le piston supérieur d'une cellule œdométrique à l'aide d'un capteur de force.

3.1.2 Protocole

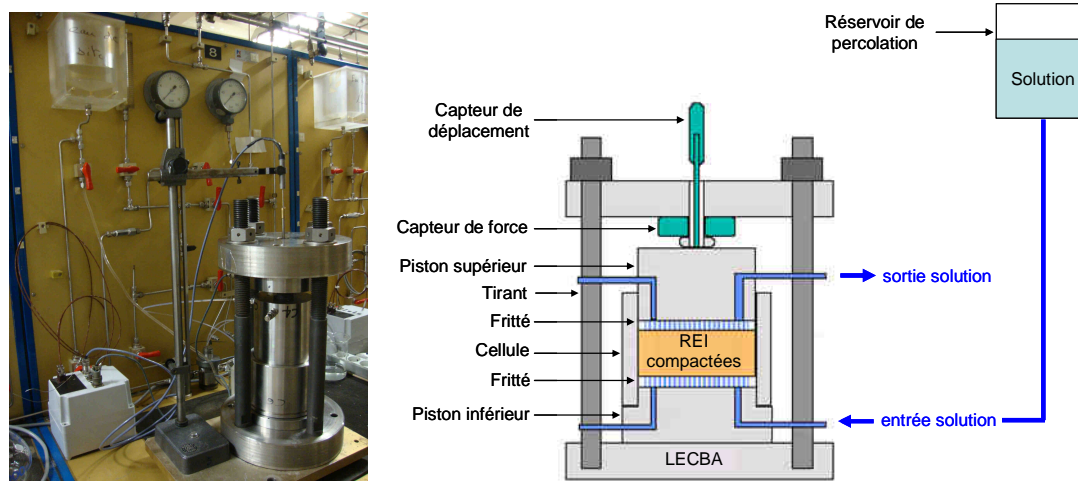


Figure 50 : Photographie (à gauche) et schéma (à droite) d'une cellule utilisée pour mesurer la pression générée par un compact de REI broyées lors de la percolation de différentes solutions dans la cellule.

La Figure 50 schématise le dispositif expérimental utilisé et présente une photo du montage. 150 g de REI humides (soit environ 75 g de résine sèche) sous différentes formes ioniques sont introduits dans une cellule cylindrique (120 mm de diamètre) contenant dans sa partie inférieure un disque fritté en inox. L'étanchéité avec le corps de la cellule est assurée par un joint en téflon (porosité du fritté = 30 - 40 μm). Une pression de 10 MPa est d'abord appliquée avec une presse et permet d'obtenir un compact de REI d'environ 8 mm de hauteur.

La valeur de pression exercée résulte d'un compromis, de telle sorte que les résines ne soient pas endommagées et que la porosité entre les grains de résines soit limitée au maximum. La pression est ensuite retirée, et un second fritté muni d'un joint est placé sur la surface supérieure de la galette de résines. La cellule est ensuite fermée hermétiquement avec un piston supérieur bloqué à l'aide d'un système de 4 vis/écrous et relié à un capteur de force. Le dispositif comprend également un capteur de déplacement, placé sur la partie supérieure du piston afin de vérifier la rigidité de la cellule (absence de déformation lors des expériences). Une solution peut être percolée dans la cellule. Pour cela, un réservoir contenant la solution placé à côté du dispositif est relié au piston inférieur par un tuyau. L'introduction de la solution se fait gravitairement. La solution est répartie uniformément à travers le compact de résines grâce aux deux frittés, et en sort par le piston supérieur. Une pression initiale de 1,8 MPa a été appliquée avant chaque essai. Après stabilisation de la pression (au bout d'une dizaine de jours), différentes solutions sont percolées à travers le compact de résines et les variations de pression sont mesurées grâce au capteur de force. La valeur de la pression initiale (1,8 MPa) a été choisie de telle sorte qu'elle soit suffisamment importante pour pouvoir mesurer les éventuelles contractions des résines lors de la percolation des différentes solutions. Cette valeur correspond aussi à celle obtenue lors de la resaturation par l'eau en milieu contraint de résines broyées préalablement séchées avec une hygrométrie de 70 % : les pressions générées sont en effet de l'ordre de 2 MPa (Figure 4 dans le chapitre 1).

3.2. Tests effectués

L'influence de trois paramètres sur la pression a été plus particulièrement étudiée :

- variation de la pression osmotique de la solution de percolation,
- changement de forme ionique des résines,
- pression initialement appliquée sur le compact de résines.

L'ensemble des tests effectués dans cette partie est répertorié dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Tests effectués pour étudier l'influence de différents paramètres sur les pressions générées par des compacts de résines broyées en milieu contraint

N°Test	Forme ionique initiale des REI dans la cellule	Solutions percolées			Objectifs
Test 1	Na ⁺	Eau – NaNO ₃ (Concentrations: 0 → 2,92 mol/L)			Influence de la pression osmotique de la solution externe
Test 2	K ⁺	Eau –KNO ₃ (Concentrations: 0 → 2 mol/L)			
Test 3	Ca ²⁺	Eau – Ca(NO ₃) ₂ (Concentrations: 0 → 2,69 mol/L)			
Test 4	Na ⁺ → K ⁺ → Ca ²⁺	Test 1, puis KNO ₃ (de 3,42 mol/L à 0 mol/L) – Eau – Ca(NO ₃) ₂ (de 2,32 mol/L à 0 mol/L) - Eau			Influence des échanges ioniques
Test 5	Na ⁺	P = 0,5MPa	P = 1MPa	P = 2 MPa	Influence de la pression appliquée sur le compact de résines
		Eau / NaNO ₃ (0,5 mol/L) / Eau	Eau / NaNO ₃ (0,5 mol/L) / Eau	Eau / NaNO ₃ (0,5 mol/L) / Eau	

3.3. Influence de la pression osmotique de la solution percolée

3.3.1 Validation du dispositif expérimental

Afin de vérifier la répétabilité de la mesure, un essai a été doublé (Test 1 : cellule contenant des résines sous formes Na^+ avec percolation d'eau puis de solutions de NaNO_3 de concentrations croissantes). La pression mesurée a été tracée en fonction de la pression osmotique de la solution de NaNO_3 sur la Figure 51. On constate que les deux courbes se superposent, montrant ainsi la répétabilité de la méthode de mesure.

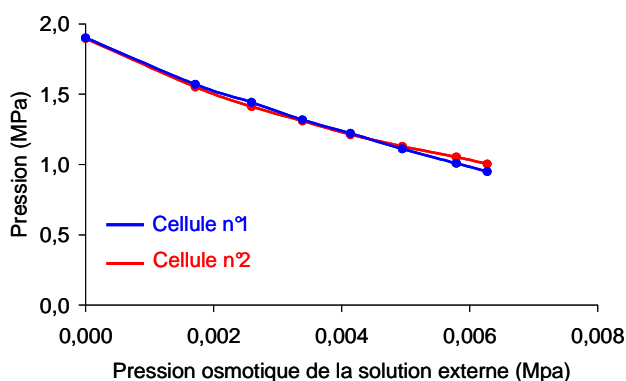


Figure 51 : Influence de la pression osmotique de la solution percolée (NaNO_3) sur la pression générée par un compact de REI broyées sous formes Na^+ - Test 1 (Tableau 18) – Test réalisé deux fois.

3.3.2 Tests effectués

Dans un premier temps, on se propose d'étudier l'influence de la pression osmotique de la solution de percolation sur les pressions engendrées par les REI (pour une forme ionique des résines donnée). Il s'agit des Tests 1, 2 et 3 (Tableau 18).

Pour cela, des résines initialement sous forme Na^+ , K^+ et Ca^{2+} sont introduites dans trois cellules différentes selon le protocole décrit dans le paragraphe précédent. Après application de la contrainte initiale de 1,8 MPa, de l'eau est introduite dans la cellule via le réservoir de percolation. L'essai démarre après une dizaine de jours, une fois la pression stabilisée à la valeur de consigne.

L'eau est ensuite remplacée par une solution saline diluée de nitrate de sodium lorsque les résines introduites dans la cellule sont sous formes Na^+ , nitrate de potassium lorsqu'il s'agit de résines sous formes K^+ , et nitrate de calcium pour des résines sous formes Ca^{2+} . La concentration de ces sels est ensuite augmentée progressivement et les variations de pressions engendrées par ces différentes percolations sont mesurées. La stabilisation de la pression est attendue avant chaque nouvelle introduction de solution dans la cellule.

3.3.3 Résultats

La Figure 52 présente l'évolution de la pression induite par la percolation d'une solution de nitrate de sodium de concentration croissante à travers des résines sous forme Na^+ (Test 1).

Lorsque la concentration de la solution percolée augmente, la pression mesurée diminue rapidement (en quelques dizaines de minutes), c'est-à-dire que les grains de résines tendent à se contracter lorsque la pression osmotique de la solution externe des résines augmente. On retrouve ici le résultat de la partie précédente concernant les déformations libres des résines : lorsque la pression osmotique de la solution externe aux résines augmente, une certaine quantité d'eau sort des résines pour diminuer cette pression et équilibrer les pressions osmotiques internes et externes. Cette sortie d'eau conduit à une contraction des résines. Le système s'équilibre lorsque la tension mécanique provoquée par la contraction compense la différence de pression osmotique entre les deux solutions.

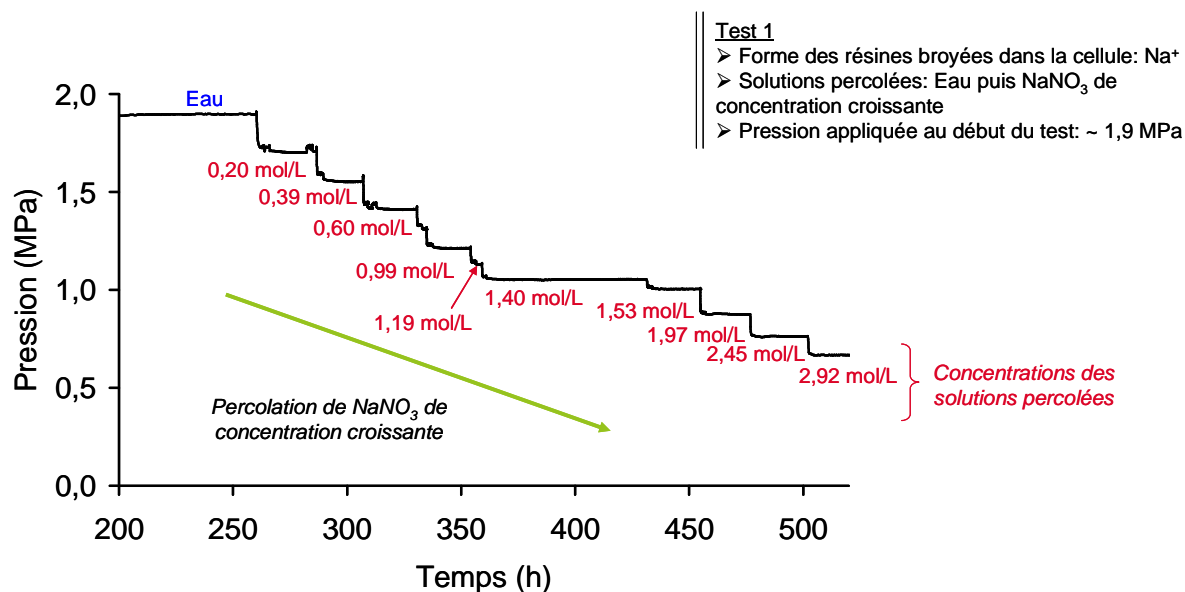


Figure 52 : Suivi des pressions générées par un compact de REI broyées sous forme Na^+ suite à une augmentation de la concentration de la solution percolée (Eau, puis NaNO_3), – Pression initialement appliquée sur le compact de REI = $1,9 \text{ MPa}$ - Test 1 (Tableau 18).

La Figure 53 récapitule les résultats obtenus pour les trois tests effectués avec les trois formes ioniques des résines: Na^+ , K^+ et Ca^{2+} (Tableau 18). La pression générée par les trois compacts de REI broyées est tracée en fonction de la pression osmotique de la solution percolée, calculée avec la relation de Van't Hoff présentée dans la partie précédente (Eq.1).

Il apparaît que la pression mesurée diminue pour les trois formes ioniques lorsque la pression osmotique de la solution percolée augmente. Cette diminution est en revanche moins importante lorsque les résines sont sous forme Ca^{2+} .

Remarque : Les courbes semblent tendre vers une asymptote qui pourrait correspondre à la limite de transfert de l'eau.

Ces résultats indiquent que si des résines sont enrobées dans un matériau cimentaire, elles pourront générer une pression sur la matrice par suite de la diminution de la pression osmotique de la solution interstitielle. Ces variations de pression seront plus importantes si les résines sont sous forme sodium et potassium que si elles sont sous forme calcium.

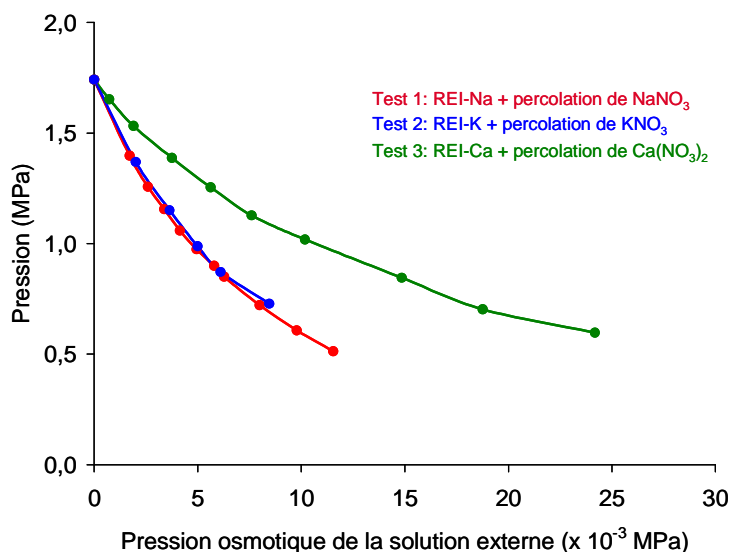


Figure 53 : Influence de la pression osmotique de la solution percolée (NaNO_3 , KNO_3 et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) sur la pression générée par un compact de REI broyées sous formes Na^+ , K^+ et Ca^{2+} - Test 1, 2 et 3 (Tableau 18).

3.4. Influence des échanges ioniques

3.4.1 Tests effectués

Pour étudier l'influence des échanges ioniques sur la pression mesurée (test n°4), le test n°1 (influence de la pression osmotique de la solution externe sur les pressions générées par des résines sous forme Na^+) est prolongé par la séquence suivante (Tableau 18).

- Une solution de KNO_3 à 3,42 mol/L est percolée dans cette même cellule afin d'échanger les ions Na^+ fixés sur la résine par les ions K^+ provenant de la solution. L'échange ionique se fait très rapidement (en une quinzaine de minutes). La solution est ensuite remplacée par une solution de KNO_3 plus diluée (1,42 mol/L), puis par de l'eau.
- Une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à 2,32 mol/L est alors percolée dans la cellule afin d'échanger les ions 2K^+ par les ions Ca^{2+} . Cette solution est ensuite remplacée par une solution plus diluée de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0,62 mol/L), puis par de l'eau.

3.4.2 Résultats

Les variations de pression obtenues dans le Test 4 suite aux différents changements ioniques sont présentées sur la Figure 54. Dans la première partie du graphique (déjà présentée sur la Figure 52 du § 3.3.3), les résines sont sous leur forme sodium. Dans la deuxième partie, les résines sont sous forme K^+ suite à la percolation de solutions de KNO_3 dans la cellule. Dans la troisième partie, les résines sont sous forme Ca^{2+} suite à la percolation de solutions de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Avant chaque échange ionique, de l'eau est percolée dans la cellule. En comparant les valeurs des pressions mesurées pour les trois formes de résines en équilibre avec de l'eau, on constate que la pression augmente dans l'ordre suivant : $\text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+$. Ce résultat est en accord avec celui obtenu lors de l'étude des déformations libres des résines : il a été

observé que c'est sous la forme la plus solvatée (Na^+) que les résines présentent le plus fort gonflement.

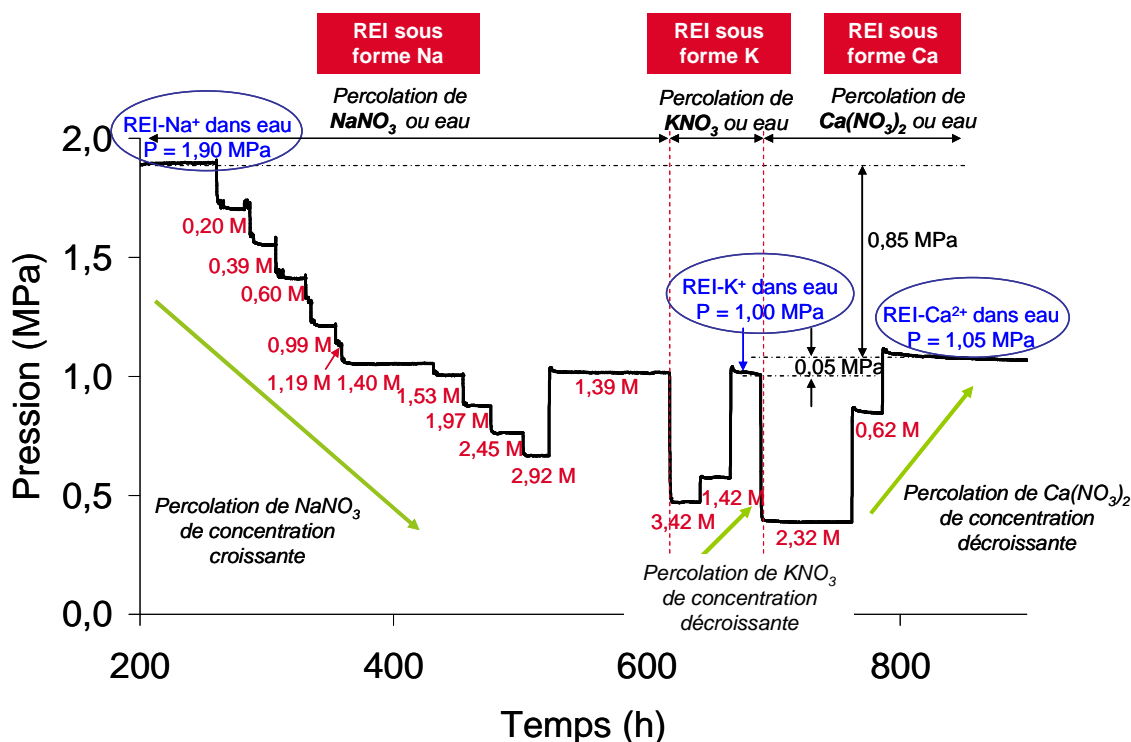


Figure 54 : Variation de pression induite par des échanges ioniques (et des changements de concentration de la solution percolée) – Forme initiale des REI dans la cellule : Na^+ - Solutions percolées : Eau, NaNO_3 , KNO_3 et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - Test 4 (Tableau 18).

Ces résultats permettent de conclure que lorsque des résines sont encapsulées dans un matériau cimentaire, elles peuvent induire une pression de gonflement par passage de la forme Ca^{2+} à Na^+ (+ 0,85 MPa) ou par passage de la forme K^+ à Na^+ (+ 0,90 MPa). Le passage de la forme K^+ à Ca^{2+} n'entraîne pas de pression de gonflement importante (+ 0,05 MPa).

3.5. Influence de la pression initialement appliquée sur le compact de REI

3.5.1 Tests effectués

Afin de déterminer si la pression appliquée en début d'essai (1,8 MPa) a une influence sur les variations de pression mesurées ultérieurement, un essai a été lancé en faisant varier cette pression (Test 5 - Tableau 18). Pour cela, des résines sous forme Na^+ ont été introduites dans une cellule, et une pression de 0,5 MPa a été appliquée en début d'essai selon le protocole du paragraphe 3.1.2 de ce chapitre. La pression initiale appliquée sur les résines a été augmentée jusqu'à 1 MPa et 2 MPa. Pour chaque pression initiale étudiée, un cycle de percolations a été effectué avec les solutions suivantes : eau, solution de NaNO_3 à 0,5 mol/L, puis à nouveau eau.

3.5.2 Résultats

La pression mesurée au cours du Test 5 est tracée en fonction du temps sur la Figure 55. Plusieurs points peuvent être soulignés.

- Pour les trois cycles, la pression mesurée diminue lorsque la solution de NaNO_3 à 0,5 mol/L est introduite dans la cellule. On retrouve ici le résultat obtenu au paragraphe 3.3 : les résines se contractent quand la concentration (ou la pression osmotique) de la solution externe aux résines augmente.
- Pour chaque cycle, la pression mesurée lors de la deuxième percolation d'eau revient à sa valeur initiale. Les faibles différences de pressions observées entre les deux percolations d'eau, notamment au cours des 2^{èmes} et 3^{èmes} cycles ($P_{\text{initiale}} = 1,07$ et 2,02 MPa) sont certainement dues au fluage du compact de résines. En effet, comme vu précédemment, la pression initialement appliquée sur le compact de résines met une dizaine de jours pour se stabiliser. La solution doit normalement être introduite uniquement quand cette pression est stabilisée. Or ici, pour les deux derniers cycles, les solutions de NaNO_3 ont été percolées après seulement 3 et 5 jours d'attente en raison d'un planning contraint.

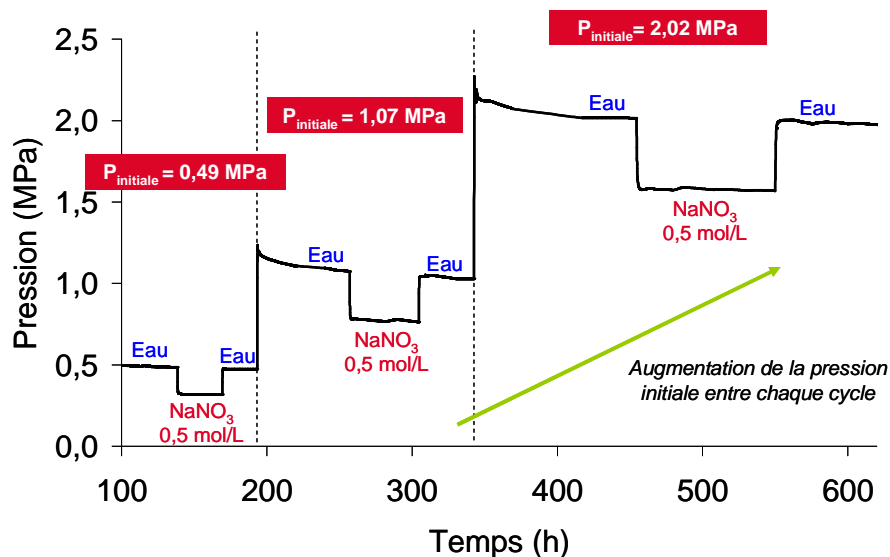


Figure 55 : Variation de pression induite par un cycle de percolation de solutions (eau / NaNO_3 / eau) pour différentes contraintes initiales appliquées sur le compact de résines sous forme Na^+ (0,49 MPa, 1,07 MPa et 2,02 MPa) – Test 5 (Tableau 18).

Pour un cycle donné, soit ΔP la variation de pression induite par augmentation de la concentration en NaNO_3 de 0 à 0,5 mol/L dans la solution de percolation :

$$\Delta P = P_{\text{NaNO}_3(0,5\text{mol/L})} - P_{\text{eau}}$$

Avec, $P_{\text{NaNO}_3(0,5\text{mol/L})}$ la pression mesurée à l'équilibre lors de la percolation de la solution de NaNO_3 à 0,5 mol/L et P_{eau} la pression mesurée à l'équilibre lors de la 2^{ème} percolation d'eau pour s'affranchir du fluage du compact de résines ayant lieu au début de l'essai.

ΔP peut être tracée en fonction de la pression initiale appliquée sur le compact de résines (Figure 56).

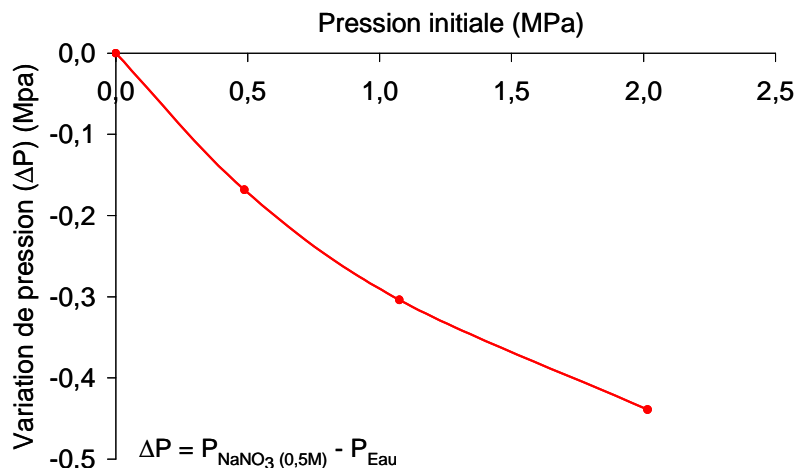


Figure 56 : Variation de pression mesurée lors de la percolation d'une solution de NaNO_3 à 0,5 mol/L à travers un compact de résines sous forme Na^+ en fonction de la contrainte initiale appliquée sur les résines (Réf : pression exercée par les résines dans l'eau) – Test 5 (Tableau 18).

Il apparaît que $|\Delta P|$ augmente avec la contrainte appliquée initialement. Cette observation suggère qu'il existe une porosité résiduelle dans le compact de résines, d'autant plus importante que la pression appliquée initialement est faible. Les déformations des résines ne sont pas totalement empêchées (un gonflement pour combler la porosité est possible), ce qui vient biaiser la mesure de pression.

Les résultats présentés dans les paragraphes 3.3 et 3.4 de ce chapitre ont été obtenus en appliquant une pression initiale de 1,8 MPa. Les valeurs des pressions mesurées dans ces paragraphes sont donc vraisemblablement sous-estimées. Il reste néanmoins possible de comparer les évolutions obtenues dans chacun des cas.

3.5.3 Couplage entre la pression de gonflement et les déformations volumiques des résines

Les déformations libres des résines (billes) obtenues dans la deuxième partie de ce chapitre peuvent être couplées aux pressions exercées par les résines (broyées) en milieu confiné.

Pour cela, les variations de pression induites par les variations de pression osmotique de la solution percolée dans les cellules de gonflement obtenues sur la Figure 53 (Tests 1, 2 et 3 du chapitre 3) ont été tracées en fonction de l'allongement relatif des billes lorsqu'elles peuvent se déformer librement (Tests 1, 2 et 3 du chapitre 2). Le principe est représenté sur la Figure 57.

Par exemple, lorsque les résines sont sous forme Na^+ et K^+ , une augmentation de la pression osmotique de la solution externe à la résine de 0,01 MPa entraîne une variation volumique ($\Delta V/V$) des résines de - 9,4 % (Figure 57-a), soit un allongement relatif ($\Delta r/r = \Delta V/3V$) de - 3,1 %, et une diminution de pression de 1,1 MPa (1,7 MPa – 0,6 MPa) (Figure 57-b). Ceci est effectué pour toute la plage de pressions osmotiques étudiées (entre 0 et 0,015 MPa) et pour les trois formes ioniques des résines (Na^+ , K^+ , et Ca^{2+}). On obtient ainsi la Figure 57-c.

On constate alors que la pression varie linéairement avec l'allongement relatif des résines quelle que soit leur forme ionique (dans la plage de déformations mesurées).

Il en résulte un module élastique de la résine d'environ 35 MPa. Cependant cette valeur est certainement sous-estimée puisque les mesures de pression dépendent de la contrainte initialement appliquée sur le compact de résines. Les variations de pression induites par les différentes percolations de solutions ont été obtenues ici avec une pression initiale de 1,8 MPa. Il est fort probable que le module réel de la résine soit plus important.

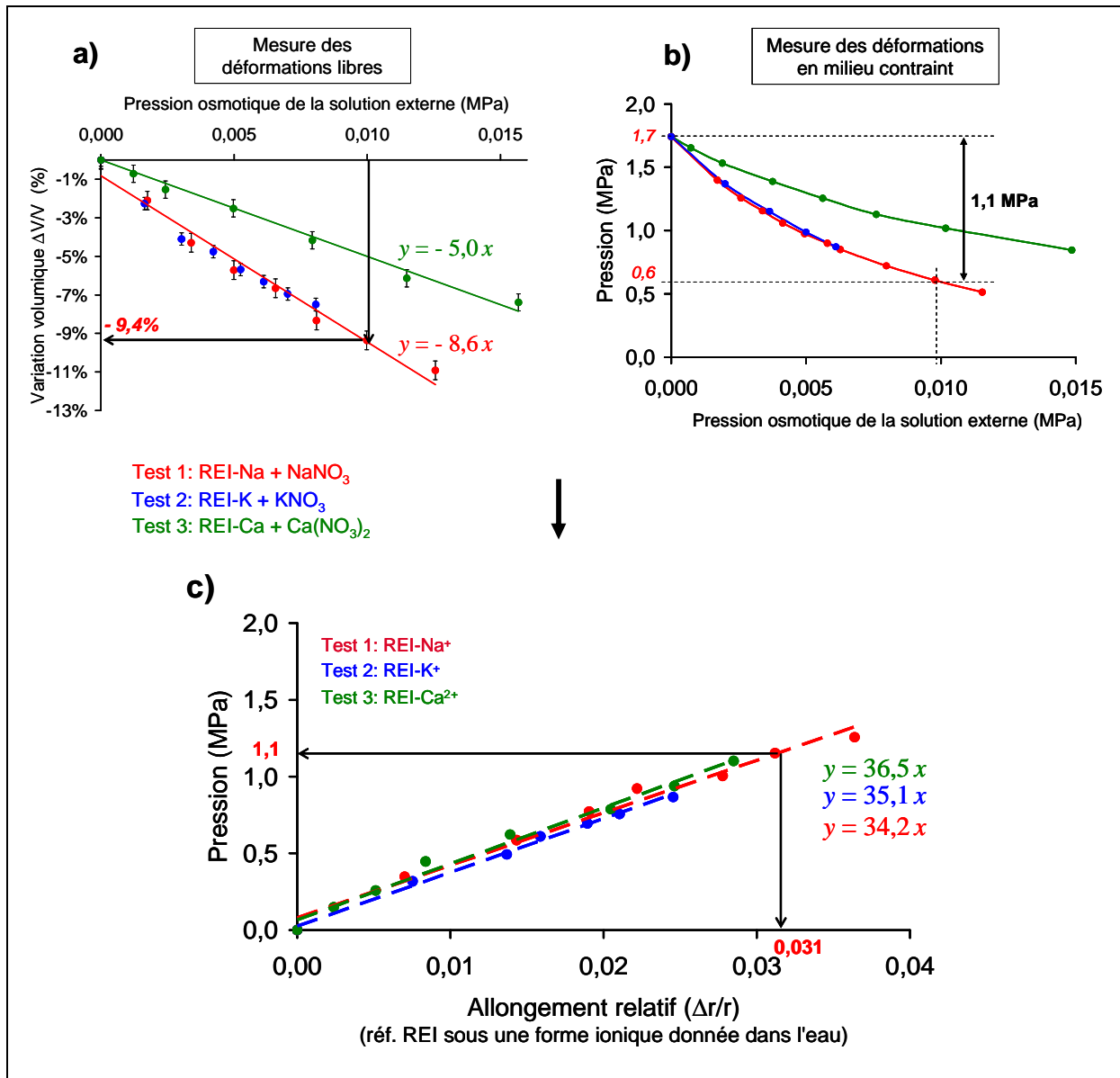


Figure 57 : (a) Influence des variation de pression osmotique de solutions de NaNO_3 , KNO_3 et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sur les variations volumiques de trois billes de résines sous forme Na^+ , K^+ , et Ca^{2+} (mesures des déformations libres des REI). (b) Influence de la pression osmotique de solutions percolées de NaNO_3 , KNO_3 et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ sur la pression générée par un compact de REI broyées sous formes Na^+ , K^+ et Ca^{2+} (c) Pressions exercées par des résines sous formes ioniques Na^+ , K^+ et Ca^{2+} en fonction de leur allongement relatif ($\Delta r/r = \Delta V/3V$).

En résumé

- Les pressions exercées par trois formes de résines broyées (Na^+ , K^+ et Ca^{2+}) lorsque leurs déformations sont empêchées ont été mesurées dans des cellules oedométriques spécifiquement adaptées pour l'étude en faisant varier deux paramètres : la pression osmotique de la solution percolée à travers les REI et la nature des ions fixés sur les résines.

Influence de la pression osmotique de la solution externe des REI : à forme ionique constante, la pression exercée par les résines croît linéairement lorsque la pression osmotique de la solution dans laquelle elles sont placées diminue. Cette augmentation de pression dépend de la forme ionique des REI : elle est plus importante lorsque les résines sont sous forme Na^+ et K^+ que lorsqu'elles sont sous forme Ca^{2+} .

Influence des échanges ioniques : les résines peuvent être classées par volume croissant en fonction de leur forme ionique : $\text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} \ll \text{Na}^+$. Les pressions les plus importantes sont observées pour les échanges $\text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$ (+ 0,90 MPa), et $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ (+ 0,85 MPa). L'échange entre les ions K^+ et Ca^{2+} n'entraîne pas de variation de pression importante ($\pm 0,05$ MPa).

- Les REI présentent des déformations élastiques dans la gamme de concentrations étudiées ($0 \rightarrow 2$ mol/L)
- La contrainte initialement appliquée sur le compact de résines a une influence sur la variation de pression mesurée ultérieurement par changement des conditions d'équilibre.
- La pression varie linéairement avec l'allongement relatif des résines quelle que soit leur forme ionique (dans la gamme d'allongement relatif étudié : entre 0 et 4 %). Il en résulte un module élastique de la résine d'environ 35 MPa. Cependant, cette valeur est certainement sous-estimée puisque les mesures de pression dépendent de la contrainte initialement appliquée sur le compact de résines.

CHAPITRE III : ETUDE DE L'EVOLUTION PHYSICO- CHIMIQUE D'UNE PATE DE C_3S CONTENANT DES REI SOUS FORME Na^+

SOMMAIRE

1. Etude de la stabilité dimensionnelle des enrobés
 2. Etude de l'hydratation
 3. Discussion sur l'origine du gonflement
-

Maintenant que le comportement des résines dans des solutions ioniques a été étudié et que les variations dimensionnelles des résines ont été quantifiées en fonction des deux paramètres contrôlant les déformations des résines (échanges ioniques et variation de la pression osmotique de la solution externe), il convient de s'intéresser aux **interactions entre les résines et la matrice cimentaire**.

Avant d'aborder les systèmes complexes que sont les pâtes cimentaires, nous avons choisi d'étudier dans un premier temps l'évolution physico-chimique d'un **système simplifié** constitué d'une pâte de **silicate tricalcique (C_3S)** incorporant des **résines initialement sous forme sodium**.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la stabilité dimensionnelle des enrobés à base de C_3S contenant des résines sous forme Na^+ . Les déformations volumiques sont mesurées, ainsi que les pressions de gonflement générées par les enrobés lorsque leurs déformations sont empêchées.

Dans la deuxième partie, l'influence des résines sous forme Na^+ sur l'hydratation du C_3S est étudiée. Pour cela, l'évolution d'un ensemble de paramètres est déterminée au cours du temps : flux de chaleur produit par l'hydratation, composition chimique de la solution interstitielle, assemblage minéralogique du solide et microstructure. Cette étude est également complétée par des calculs thermodynamiques afin de conforter les résultats expérimentaux et de simuler l'évolution de la composition des résines et de l'assemblage minéralogique au fur et à mesure que du C_3S se dissout.

Enfin, une analyse croisée des résultats expérimentaux est effectuée dans la dernière partie afin de discuter de l'origine du gonflement des enrobés à base de C_3S .

Objectifs :

- Quantifier le gonflement des enrobés à base de C_3S incorporant des résines sous forme Na^+ .
- Etudier l'influence des résines sous forme Na^+ sur l'hydratation d'une pâte de C_3S .
- Déterminer l'évolution chimique des résines au cours de l'hydratation.
- Discuter de l'origine du gonflement.

1. ETUDE DE LA STABILITE DIMENSIONNELLE DES ENROBES

Dans cette partie, le gonflement d'un enrobé préparé à partir de résines broyées sous forme Na^+ et de C_3S est quantifié de trois façons différentes et complémentaires : (i) un dispositif télémétrique par laser permettant de mesurer les variations de volume apparent de l'enrobé, (ii) une cellule de gonflement à déformations empêchées permettant d'acquérir les pressions de gonflement de l'enrobé, et (iii) un dispositif de pycnométrie permettant de mesurer les variations de volume « semi-absolu » du matériau. Les résultats sont comparés à ceux obtenus pour une pâte de C_3S témoin (i.e. sans REI) lorsque les mesures le permettent.

1.1. Formulations étudiées

Dans ce chapitre, deux matériaux à base de C_3S sont étudiés : le premier contient des résines sous forme Na^+ (Tableau 19), et le second est une pâte de C_3S sans résines (Tableau 20). Ils ont le même rapport E/C effectif (calculé à partir de l'eau effectivement disponible pour l'hydratation – Annexe 1.1).

Tableau 19 : Formulation associée aux pâtes de C_3S contenant des résines (quelle que soit la forme ionique des résines et leur granularité).

	Densité	Masse pour 100 g d'enrobé (g)	Volume pour 100 g d'enrobé (cm^3)	E/C « total »*	E/C « effectif »**
C_3S	3,13	51,27	16,38	0,74	0,49
Eau totale (eau ajoutée + eau contenue dans les REI)	1	38,13	38,13		
Résines sèches	1,09	10,60	9,72		

*E/C « total » comprend l'eau contenue dans les résines et l'eau complémentaire à ajouter. **E/C « effectif » ne comprend pas l'eau contenue dans les résines (calculée en supposant un extrait sec de 45 %).

Tableau 20 : Formulation associée aux pâtes de C_3S témoin (i.e. sans résines).

	Densité	Masse pour 100 g d'enrobé (g)	Volume pour 100 g d'enrobé (cm^3)	E/C
C_3S	3,13	67,07	21,43	0,49
Eau	1	32,93	32,93	

1.2. Suivi des déformations libres des enrobés de REI

1.2.1 Dispositif utilisé : le cône laser

1.2.1.1 Principe

Dans le cadre de la thèse, un dispositif télémétrique par laser a été choisi pour suivre les déformations libres des enrobés de résines (Figure 58), et plus précisément mesurer leur

volume apparent au cours du temps. Ce dispositif a été initialement développé en Allemagne (Eppers and Müller, 2008), (Eppers and Müller, 2009), (Eppers and Müller, 2010) pour mesurer le retrait plastique des bétons (Sakai et al., 1992a). Il est constitué d'un cône disposé dans un récipient métallique à double paroi permettant la circulation d'eau et relié à un bain thermostaté à 25°C, d'un laser placé au-dessus du cône et d'une pastille réfléchissante. Les principales caractéristiques du dispositif sont répertoriées dans le Tableau 21.

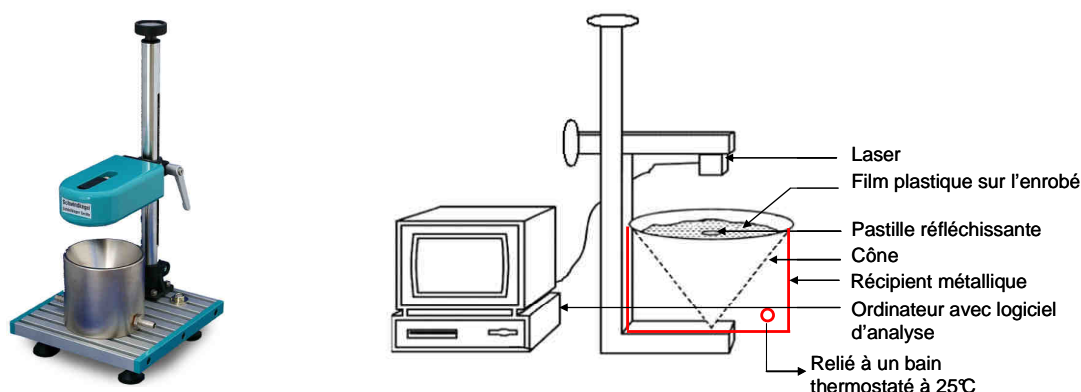


Figure 58 : Photographies (à gauche) et schématisation (à droite) du dispositif permettant la mesure des déformations libres des enrobés de REI.

Tableau 21 : Principales caractéristiques du dispositif permettant la mesure des déformations libres des enrobés de REI.

Cône	Angle = 60° ; Hauteur = 10 cm ; Volume = 349 cm ³
Laser	Puissance : 1 mW à 675 nm, Diamètre spot : 0,8 mm
Pastille réfléchissante	Composition : plastique – surface externe recouverte d'aluminium ; Dimensions : 20 x 20 x 3 mm
Plage de mesure	5 mm
Résolution	0,1 μm

La géométrie conique du dispositif permet de relier directement la variation de hauteur à la variation de volume de l'échantillon (Figure 59). Cette méthode combine donc les avantages d'une mesure linéique et volumique et permet de suivre les déformations dès le plus jeune âge.

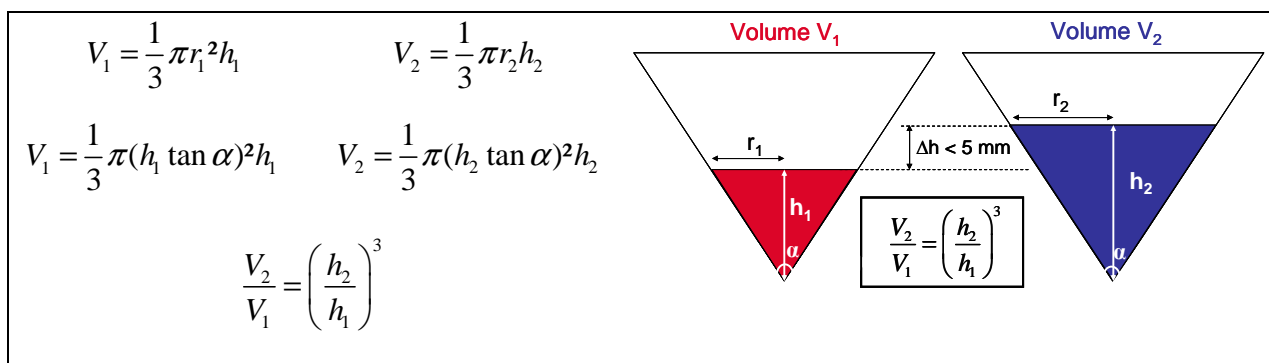


Figure 59 : Relation entre la variation de volume des enrobés et leur variation de hauteur mesurée par le laser.

1.2.1.2 Protocole

Le protocole mis au point pour la mesure du retrait plastique des bétons (Eppers and Müller, 2008) a dû être adapté de façon à permettre la mesure du gonflement.

- Après la gâchée (Annexe 1.2), la pâte est coulée dans le cône jusqu'à environ 1,5 cm de la surface supérieure. Les parois du cône sont préalablement recouvertes d'un film plastique afin de limiter les frottements. La quantité de pâte introduite est pesée.
- La densité apparente de la pâte est mesurée dans une éprouvette graduée de 100 mL afin de connaître le volume initial d'enrobé introduit dans le cône.
- Un film plastique est placé au dessus de l'enrobé pour éviter la dessiccation du matériau.
- Le cône est positionné sous le laser, et le réglage du laser est effectué. L'acquisition est lancée environ 10 min après la gâchée.

1.2.1.3 Répétabilité de la méthode de mesure

La répétabilité de la méthode de mesure a été vérifiée en triplant un essai. Etant donné les volumes importants nécessaires pour cette mesure, ce test a été réalisé sur une pâte de CEM I sans REI pour économiser le C_3S ainsi que les résines. Les résultats sont présentés sur la Figure 60. La variation de volume a été mesurée à partir du temps de début de prise Vicat car des effets de tassement sont observés en début d'essai (cf. paragraphe 1.2.2 de cette partie). On constate alors que les trois courbes se superposent quasiment, montrant ainsi la répétabilité de la méthode de mesure.

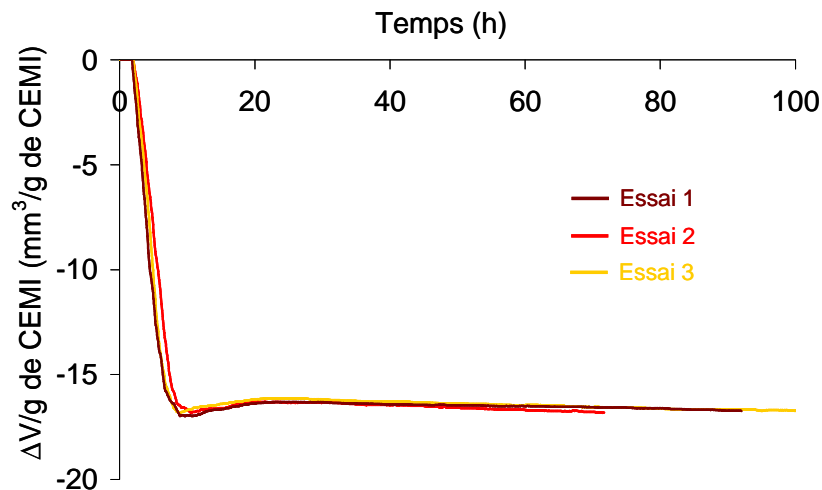


Figure 60 : Suivi des déformations volumiques non empêchées d'une pâte de CEM I sans REI ($E/C = 0,5$) - Test réalisé trois fois.

1.2.2 Résultats expérimentaux

La Figure 61 présente les variations volumiques d'une pâte de C_3S contenant des REI sous forme Na^+ . Les variations volumiques de la pâte de C_3S sans résines n'ont pas été mesurées par manque de C_3S .

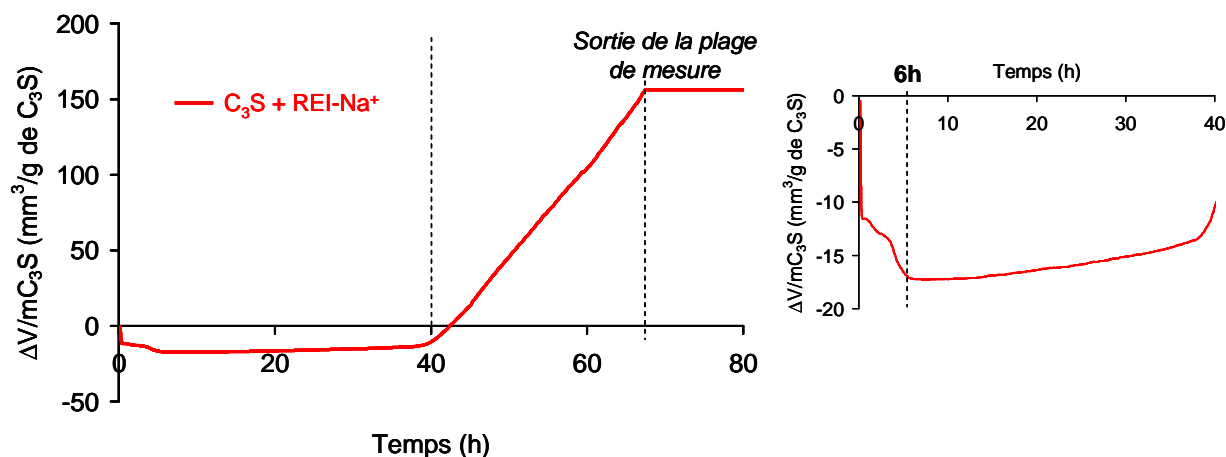


Figure 61 : (gauche) : Suivi des déformations volumiques non empêchées d'une pâte de C_3S contenant des REI sous forme Na^+ - (droite) : zoom sur les premières échéances de mesure - Mesures au cône laser.

Plusieurs points peuvent être soulignés.

- Entre 0 et 6 h, il apparaît une première phase de contraction qui peut, au moins en partie, résulter d'un effet de tassement mis en évidence par plusieurs auteurs (Garcia Boivin, 1999), (Bouasker, 2007), (Stafan, 2009) : le matériau, jusqu'au moment de sa prise, n'est pas encore assez rigide, et il se tasse sous son propre poids. Cet effet de tassement augmente lorsque le dispositif de mesure est vertical plutôt qu'horizontal et lorsque le rapport E/C croît (Stafan, 2009). Le rapport E/C effectif élevé (0,49) utilisé dans cette étude laisse présager d'un tassement important.
- Entre 6 h et 40 h, un gonflement de faible amplitude est détecté : le volume de la pâte augmente d'environ $3,7 \text{ mm}^3/\text{g}$ de C_3S .
- A partir de 40 h, le volume apparent de la pâte augmente plus rapidement et de façon significative ($168,5 \text{ mm}^3/\text{g}$ de C_3S entre 40 et 67 h), jusqu'à sortir de la plage de mesure de l'appareil. L'enrobé finit même par déborder du cône (Figure 62).



Figure 62 : Photographie prise à la fin de l'essai de mesure des déformations libres d'une pâte de C_3S contenant des REI sous forme Na^+ .

Afin de faire plus facilement le lien par la suite avec les variations volumiques des résines, les résultats sont présentés sur la Figure 63 en pourcentage volumique (par rapport au volume initial introduit dans le cône). Les points caractéristiques sont précisés sur la figure.

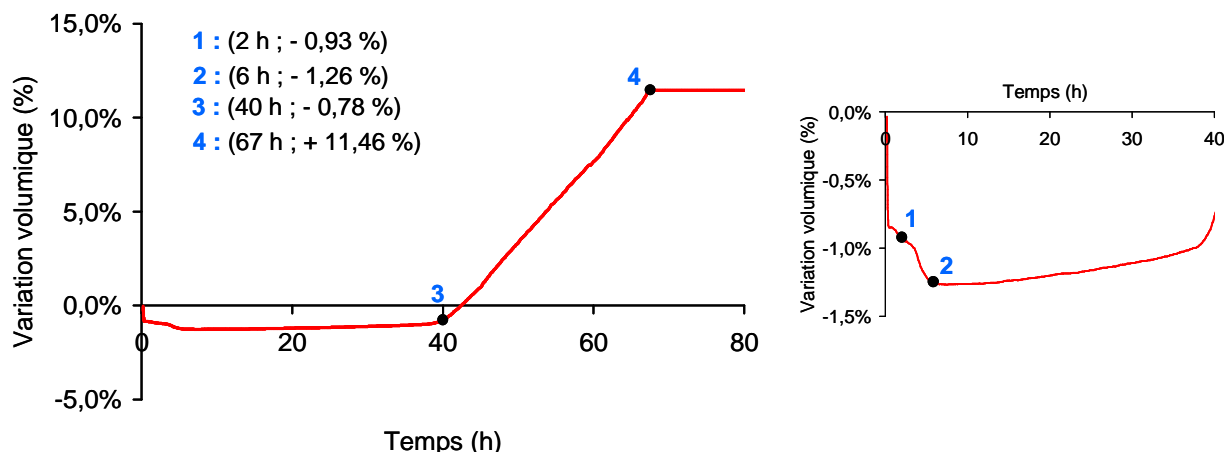


Figure 63 : (gauche) : Suivi des variations volumiques non empêchées d'une pâte de C_3S contenant des REI sous forme Na^+ - (droite) : zoom sur les premières échéances de mesure - Mesures en %.

1.3. Acquisition des pressions de gonflement à déformations empêchées des enrobés de REI

Afin d'avoir une idée plus précise du gonflement des enrobés de C_3S contenant des résines sous forme Na^+ au delà de 67 h d'hydratation, nous avons mesuré les pressions générées par les enrobés lorsque leur gonflement est empêché.

1.3.1 Dispositif utilisé : la cellule de gonflement à déformations empêchées

1.3.1.1 Principe et protocole

Une cellule de plus faible volume que celle utilisée pour la mesure des pressions de gonflement exercées par les résines (cf. chapitre 2) a été usinée. La cellule (Figure 64) possède un diamètre interne de 42 mm, ce qui permet de limiter la quantité de C_3S utilisée. La cellule est constituée d'un fond et d'un corps maintenus ensemble par 8 vis de serrage. Après la gâchée, 20 g de matériau sont coulés dans la cellule contenant dans sa partie inférieure un fritté. L'étanchéité est assurée par un joint torique. Un fritté supérieur, un piston et un capteur de force (plage de mesure : 0 – 1000 kN) préalablement étalonné avec une presse sont mis en place. Le piston et le capteur de force sont bloqués et maintenus au corps de la cellule par 2 vis. Avant chaque essai, une pression de 0,1 MPa est appliquée afin de s'assurer que le piston est bien au contact de l'enrobé. Ainsi, les déformations de l'enrobé sont empêchées et la pression de gonflement est obtenue en mesurant la contrainte axiale développée au cours de l'hydratation à l'aide du capteur de force. L'acquisition est lancée quelques heures (5 h) après la gâchée dans une salle thermostatée à 25°C. Le signal est transmis vers un système de sauvegarde au moyen d'une carte d'acquisition, puis il est analysé.

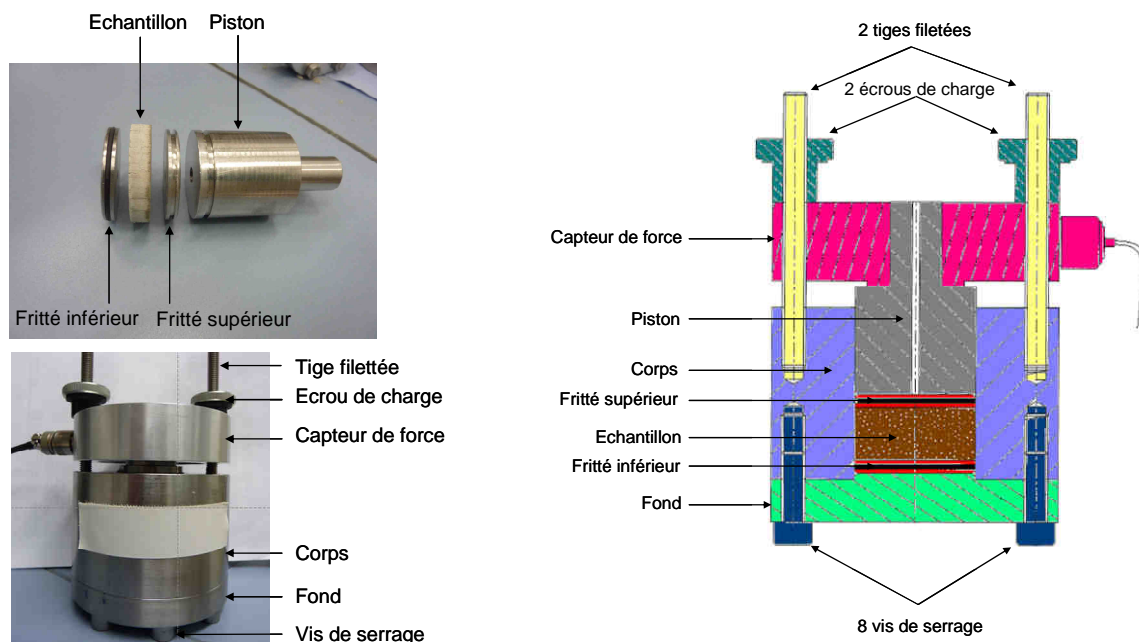


Figure 64 : Photographies (à gauche) et schématisation (à droite) d'une cellule utilisée pour la mesure de la pression générée par un enrobé de REI au cours de l'hydratation.

1.3.1.2 Répétabilité de la méthode de mesure

La répétabilité de la mesure de la pression de gonflement a été vérifiée. Pour cela, un essai a été effectué trois fois sur un enrobé de CEM I contenant 75wt% de résines cationiques broyées sous forme Na^+ et 25wt% de résines anioniques broyées sous forme NO_3^- après avoir appliqué une pression initiale de 0,1 MPa. Ces essais de répétabilité ont été réalisés sur cette formulation afin d'économiser le C_3S et de mesurer rapidement une pression de gonflement. Les résultats sont présentés sur la Figure 65. On constate que les trois courbes se superposent quasiment, montrant ainsi la répétabilité de la méthode de mesure.

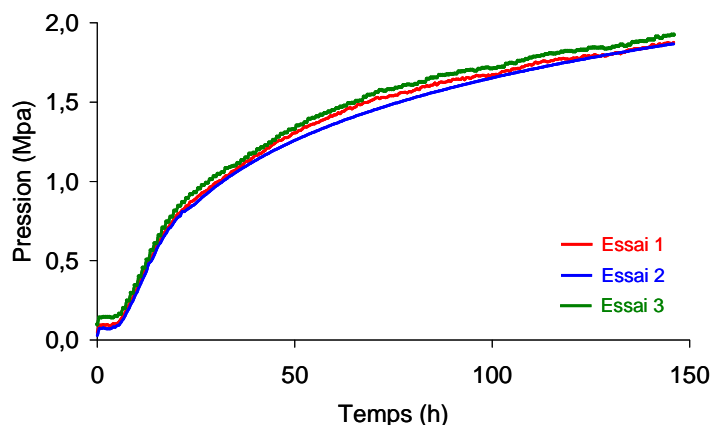


Figure 65 : Pression générée au cours de l'hydratation par un enrobé de CEM I contenant 75wt% de résines cationiques sous forme Na^+ et 25wt% de résines anioniques sous forme NO_3^- (REI broyées) - Test réalisé trois fois.

1.3.2 Résultats expérimentaux

Les pressions générées par les enrobés de C_3S contenant des REI sous forme Na^+ durant les 20 premiers jours d'hydratation sont présentées sur la Figure 66. La pression générée par le

gonflement de l'enrobé contenant les résines commence à augmenter à 40 h, c'est-à-dire au même moment que le gonflement mesuré avec le cône dans le paragraphe précédent. Les pressions mesurées atteignent rapidement des valeurs de l'ordre du MPa (au bout d'environ 12 jours). Leur augmentation ralentit au cours du temps, mais n'est pas stabilisée au terme des 20 j de l'essai. La pression mesurée en fin d'expérience est de 1,3 MPa. Si la pâte de C_3S est exempte de résines, aucune pression de gonflement n'est mesurée.

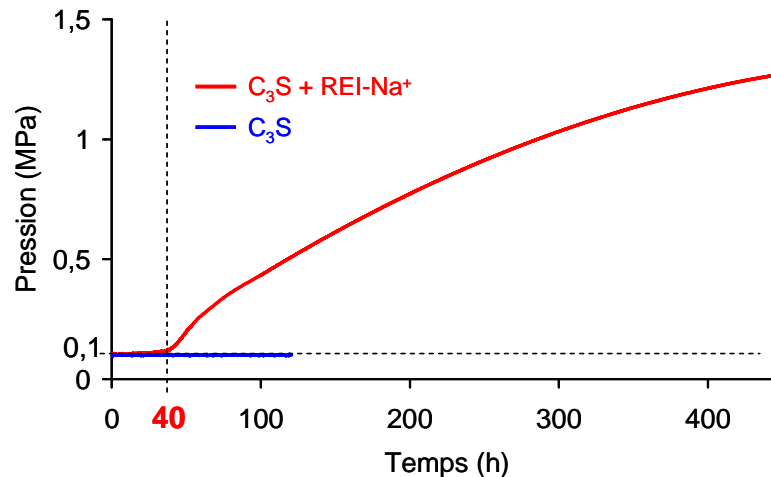


Figure 66 : Suivi des pressions de gonflement exercées par une pâte de C_3S contenant des REI sous forme Na^+ et une pâte de C_3S témoin ($E/C = 0,49$) (en déformations empêchées).

1.4. Suivi du volume « semi-absolu » des enrobés de REI

1.4.1 Méthode de suivi : la pycnométrie

1.4.1.1 Principe

D'après (Le Chatelier, 1900), (Powers, 1935), au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment, le volume des hydrates formés est inférieur à la somme des volumes des phases anhydres constitutives du ciment et de l'eau consommée pendant l'hydratation. Il en résulte un retrait chimique qui peut être mesuré selon la méthode suivante (Geiker, 1983) :

- de l'eau est placée au dessus d'une pâte de ciment fraîchement gâchée, dans un milieu étanche,
- le processus d'hydratation étant accompagné d'une diminution de volume au cours de la réaction, il entraîne une baisse du niveau de l'eau,
- par mesure de la variation du niveau d'eau, il est possible de déduire la variation de volume total de la pâte cimentaire.

Une photographie et un schéma du montage sont présentés sur la Figure 67.

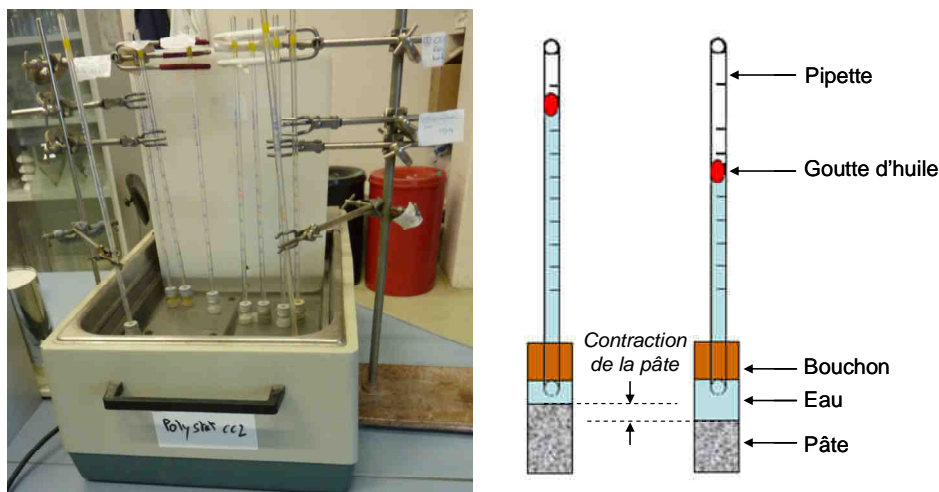


Figure 67 : Photographie (à gauche) et schématisation (à droite) du dispositif permettant la mesure par pycnométrie de la variation de volume « semi-absolu ».

Dans le cadre de notre étude, cette méthode a un intérêt par rapport aux deux autres dispositifs présentés dans les paragraphes précédents, car elle permet de mesurer l'évolution du volume « semi-absolu » d'un enrobé cimentaire au cours de son hydratation, alors que la méthode du cône permet de suivre son volume « apparent ». Le volume apparent peut être défini comme la somme des volumes des différentes phases du matériau, qu'elles soient solides, liquides ou gazeuses. Le volume semi-absolu est la somme des phases solides, liquides et des phases gazeuses non accessibles à l'eau. On parle de volume « semi-absolu » car l'eau, placée au dessus de la pâte, ne peut pénétrer dans la porosité fermée. Ainsi le volume absolu, qui est défini comme la somme des volumes des phases solides et liquides uniquement, n'est pas connu par cette méthode (Figure 68).

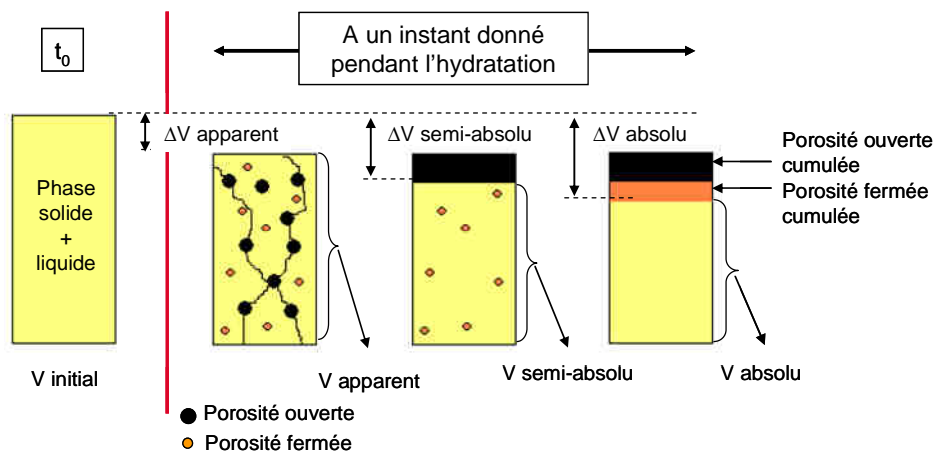


Figure 68 : Schématisation du volume initial, apparent, semi-absolu et absolu d'une pâte cimentaire aux instants t_0 et t au cours de l'hydratation.

1.4.1.2 Protocole

De nombreux auteurs ont essayé d'optimiser la méthode de mesure (Tazawa et al., 1995), (Garcia-Boivin, 1999), (Justnes et al., 1996), (Costoya, 2008), (Kocaba, 2009). Le protocole adopté, qui s'appuie sur les préconisations de ces différentes études, est le suivant :

- après la gâchée, environ 7 g de pâte sont introduits dans un flacon en verre (dimensions du flacon : $h = 3$ cm, $\varnothing = 2$ cm),

- de l'eau distillée est ajoutée jusqu'à ras bord du flacon,
- une pipette de 1 mL est placée au dessus du flacon via un septum troué en son centre qui permet également d'assurer l'étanchéité du système,
- suite à la diminution de volume du flacon résultant de l'enfoncement du septum, l'eau remonte dans le capillaire. Le volume d'eau dans la pipette est ajusté à l'aide d'une seringue et une goutte d'huile colorée est ajoutée afin d'éviter l'évaporation de l'eau et de mieux visualiser les variations de volume,
- le flacon est immergé dans un bain thermostaté à 25°C,
- une caméra placée en face du dispositif permet d'acquérir toutes les 15 minutes des images qui sont ensuite analysées (le relevé du niveau d'eau se fait manuellement sur les images).

Remarque : le rapport entre le volume d'eau et le volume initial de la pâte est d'environ 1,8.

1.4.1.3 Répétabilité de la méthode de mesure

La répétabilité de la méthode de mesure a été vérifiée. Pour cela, un essai a été effectué trois fois sur un enrobé de C₃S contenant des REI broyées sous forme Na⁺. Les résultats sont présentés sur la Figure 69. On constate que les trois courbes se superposent quasiment, montrant ainsi la répétabilité de la méthode de mesure.

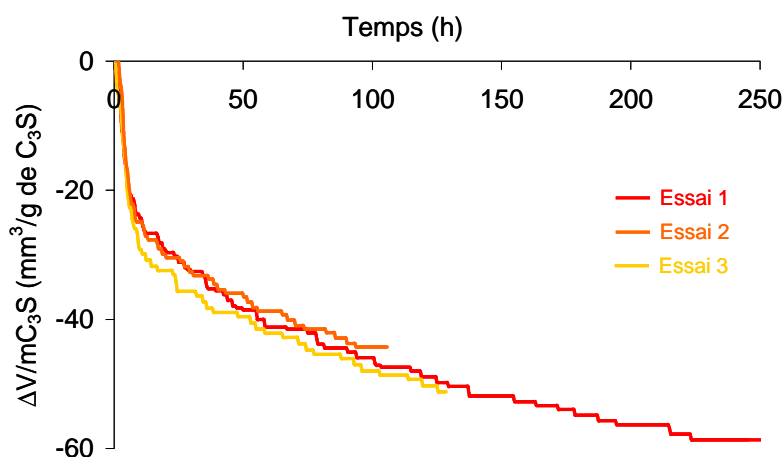


Figure 69 : Suivi du volume semi-absolu d'une pâte de C₃S contenant des REI sous forme Na⁺ - Essai de répétabilité.

1.4.2 Résultats expérimentaux

Les variations de volume mesurées lors de l'hydratation d'une pâte de C₃S contenant ou non des REI sous forme Na⁺ sont présentées sur la Figure 70.

Le volume mesuré diminue au cours de l'hydratation pour les deux formulations, indiquant que le volume semi-absolu des deux matériaux diminue.

Les retraits mesurés pour la pâte de C₃S témoin (E/C = 0,49) sont en accord avec les retraits déjà mesurés dans de précédentes études. En effet Costoya (Costoya, 2008) a mesuré un retrait chimique compris entre 17 et 28 mm³/g de C₃S à 24 h (E/C = 0,4), ce qui est cohérent avec la valeur obtenue dans ce travail (26,5 mm³/g ± 0,7 mm³/g).

Ces résultats montrent donc que l'augmentation de volume ou de pression mesurée dans les deux paragraphes précédents avec l'enrobé de résines est liée à la création d'une porosité ouverte. Le volume apparent augmente donc, au moins en partie, à cause d'une création de porosité, et le volume semi-absolu diminue.

La comparaison des courbes obtenues pour les deux matériaux n'a de sens qu'à même taux d'hydratation. Une étude de la cinétique d'hydratation du C_3S en présence ou en absence de résines a donc été réalisée.

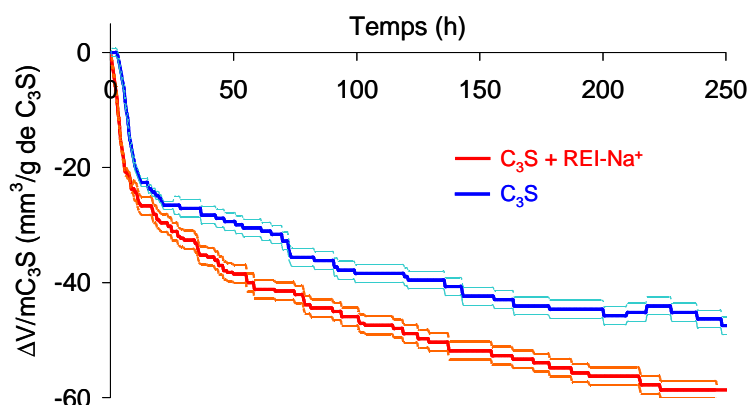


Figure 70 : Suivi du volume semi-absolu d'un enrobé de C_3S contenant des REI sous forme Na^+ et d'une pâte de C_3S témoin ($E/C = 0,49$).

En résumé

Le gonflement des enrobés de C_3S contenant des REI broyées sous forme Na^+ a été quantifié de trois façon différentes.

- La mesure au cône laser a permis de mesurer les variations de volume apparent et a mis en évidence deux phases de gonflement : une première phase entre 6 h et 40 h au cours de laquelle la pâte gonfle très légèrement ($\sim 3,7 \text{ mm}^3/g$ de C_3S), et une seconde phase à partir de 40 h au cours de laquelle la pâte gonfle plus rapidement et de manière plus significative ($\sim 168,5 \text{ mm}^3/g$ de C_3S). Le dispositif n'a pas permis de mesurer les variations volumiques entre 0 et 6 h d'hydratation, ni celles au-delà de 67 h.
- La mesure dans les cellules de gonflement à déformations empêchées a permis d'acquérir les pressions générées lorsque le gonflement des enrobés est empêché. Elle confirme la deuxième phase de gonflement qui a lieu à partir de 40 h d'hydratation, la première étant certainement d'amplitude trop faible pour pouvoir être quantifiée par cette méthode. A la fin de l'essai (20 jours), la pression mesurée est de 1,3 MPa.
- La mesure par pycnométrie a permis de mesurer les variations de volume « semi-absolu » d'une pâte de C_3S contenant ou non des résines. Dans les deux cas, ce volume diminue. L'augmentation de volume ou de pression mesurée par les deux autres dispositifs sur l'enrobé de résines est donc liée à la création d'une porosité ouverte accessible à l'eau.

2. ETUDE DE L'HYDRATATION

Dans cette partie, l'hydratation d'une pâte de C_3S contenant des REI sous forme Na^+ (billes et broyées) est étudiée. Pour cela, l'évolution d'un ensemble de paramètres est déterminée au cours du temps : flux de chaleur produit par l'hydratation, composition chimique de la solution interstitielle, assemblage minéralogique du solide et microstructure. Les résultats sont comparés à ceux obtenus pour une pâte de C_3S témoin (i.e. sans résines) afin d'en déduire l'influence des résines sur l'hydratation du C_3S , de même que l'évolution chimique des résines au cours de l'hydratation du C_3S . Enfin, pour mieux comprendre l'évolution minéralogique d'une pâte de C_3S contenant des résines, des calculs thermodynamiques sont effectués.

2.1. Cinétique d'hydratation

2.1.1 Méthode de mesure utilisée : la microcalorimétrie isotherme

2.1.1.1 Principe

La microcalorimétrie isotherme a été choisie pour suivre la cinétique d'hydratation des différentes pâtes. Cette méthode permet de quantifier la chaleur dégagée lors de la formation des hydrates (qui provient principalement de la dissolution du C_3S) et d'en déduire l'avancement de l'hydratation par un calcul associant l'intégration par rapport au temps du flux thermique et les enthalpies des différentes réactions de dissolution et précipitation (Damidot, 1990).

La Figure 11 présentée dans le chapitre 2 illustre les différents stades de l'hydratation d'un gramme de silicate tricalcique (germination des C-S-H, croissance libre des C-S-H et ralentissement dû à la coalescence des îlots d'hydrates qui finissent par recouvrir en totalité le C_3S) et la chaleur dégagée associée.

2.1.1.2 Matériel et préparation des échantillons

La microcalorimétrie isotherme permet de mesurer la différence de flux de chaleur entre un échantillon de pâte de ciment en cours d'hydratation et un échantillon inerte, de masse identique, constitué d'une pâte de ciment âgée de plus de six mois. Les essais ont été réalisés sur 2 g de pâte introduits dans un tube en verre juste après le gâchage. Ce tube est lui-même placé dans une cellule métallique hermétiquement fermée et l'ensemble est introduit dans un calorimètre : le SETARAM C80 de type Tian Calvet. La température de l'isotherme est fixée à 25°C et la durée de la mesure est d'une semaine.

2.1.2 Résultats expérimentaux

La Figure 71 présente l'enregistrement du flux thermique dégagé lors de l'hydratation d'une pâte de C_3S (courbe bleue) et d'une pâte de C_3S contenant des REI broyées sous forme Na^+ (courbe rouge). La Figure 72 présente les courbes de chaleur cumulée pour ces deux formulations.

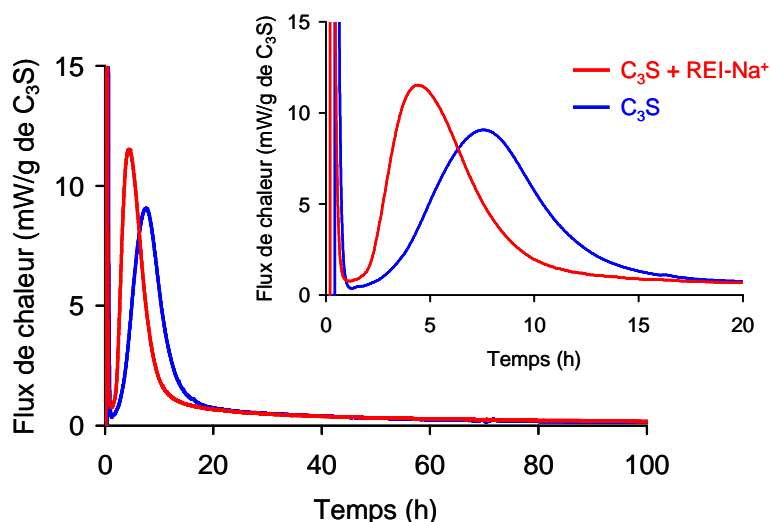


Figure 71 : Flux de chaleur dégagé au cours de l'hydratation d'une pâte de C_3S contenant des REI broyées sous forme Na^+ et d'une pâte de C_3S témoin ($E/C = 0,49$).

Un premier pic de flux de chaleur est enregistré pendant la 1^{ère} heure. Il résulte d'un début de dissolution du C_3S , de la germination des premiers hydrates, mais surtout des frottements liés à la descente de la canne dans le calorimètre. Les enregistrements ont donc été exploités après une heure. Un second pic caractéristique de l'accélération de l'hydratation est observé pour les deux matériaux. Il se produit plus tôt en présence de résines. Pour mieux évaluer cette différence, nous avons choisi de présenter les résultats à partir de **quatre grandeurs caractéristiques** relevées sur les courbes de flux thermique et de chaleur cumulée (Figure 73).

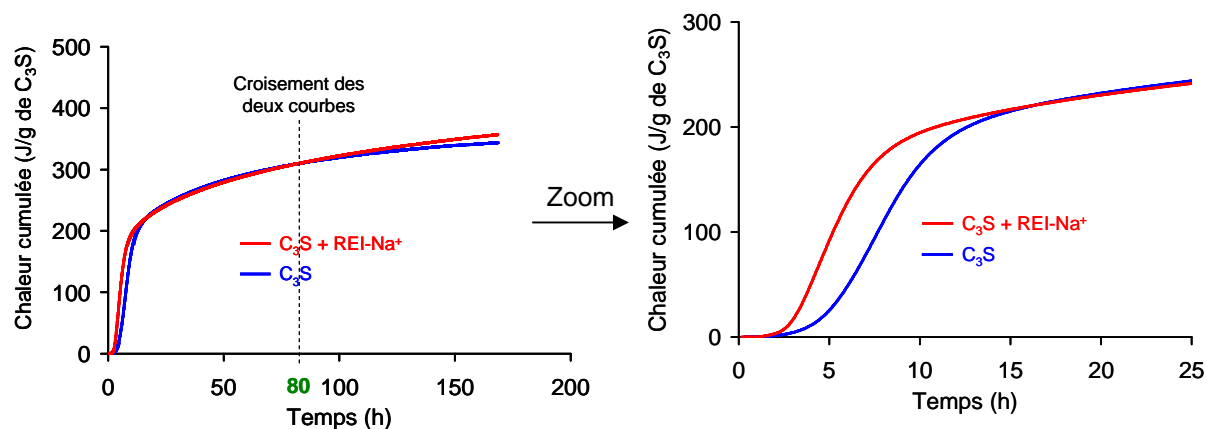


Figure 72 : Chaleur cumulée produite par l'hydratation d'une pâte de C_3S contenant ou non des REI broyées sous forme Na^+ ($E/C = 0,49$).

- t_{acc} est un temps indicatif de l'accélération de la réaction d'hydratation. Il est défini comme l'intersection de la tangente à la courbe du flux thermique au point d'inflexion et de la droite parallèle à l'axe des abscisses et passant par la valeur minimale du flux thermique avant que la vitesse ne réaugmente. Par comparaison avec le témoin, t_{acc} permet de juger de l'effet accélérateur ou retardateur des résines sur l'hydratation du C_3S .

- t_{coa} est l'abscisse du point d'inflexion de la courbe de chaleur cumulée. Il correspond au moment où les hydrates commencent à coalescer à la surface des particules de C_3S et où la vitesse d'hydratation est maximale.
- Q_{coa} est l'ordonnée du point d'inflexion de la courbe de chaleur cumulée. Ce paramètre renseigne sur la quantité de chaleur dégagée (et donc sur la quantité d'hydrates formés) au moment où les îlots d'hydrates commencent à coalescer ; il peut permettre de donner des indications sur le mode de croissance des hydrates à la surface des grains dans la mesure où la nature des hydrates précipités reste inchangée d'un essai à l'autre.
- Q_{tot} est la chaleur cumulée en fin d'essai.

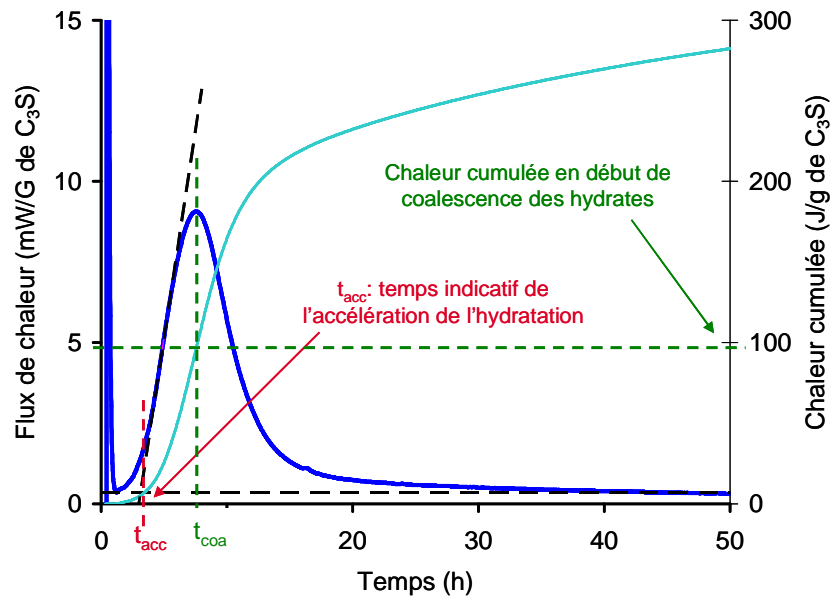


Figure 73 : Illustration graphique des grandeurs choisies pour caractériser l'hydratation du C_3S .

Les valeurs des quatre paramètres préalablement définis sont récapitulés dans le Tableau 22 pour les deux formulations étudiées.

Tableau 22 : Paramètres définis pour évaluer l'influence des REI sur la cinétique d'hydratation d'une pâte de C_3S .

	t_{acc} (h)	t_{coa} (h)	Chaleur au point d'inflexion (J/g de C_3S)	Chaleur cumulée finale (à 168 h)
C_3S	3,2	7,6	96,2	343,6
$C_3S + REI-Na^+$	2,1	4,4	68,9	356,6

2.1.2.1 Influence des REI sur le temps t_{acc}

Il apparaît dans un premier temps que la présence de REI raccourcit d'une heure environ la période d'inertie thermique avant l'accélération de l'hydratation (2,1 h en présence de REI, contre 3,2 h en l'absence de REI). Or, d'après (Garrault-Gauffinet, 1998), la durée de cette période dépend du nombre de germes de C-S-H formés dans les premiers instants de

l'hydratation à partir des ions accumulés en solution. **L'ajout de résines augmenterait donc le nombre de germes de C-S-H formés initialement.**

Cette augmentation du nombre de germes peut s'expliquer de la façon suivante selon (Morin et al., 2010). Les résines, initialement sous forme Na⁺, fixent le calcium Ca²⁺ libéré en solution par la dissolution du C₃S. Cette dissolution se trouve ainsi accélérée et les ions silicate s'accumulent en solution. Or, (Garrault-Gauffinet and Nonat, 1999) ont montré que le nombre de germes formés est proportionnel à $\Delta[\text{SiO}_2]$, la différence entre la concentration maximale en silicates atteinte dans le système avant la germination des C-S-H et la concentration de silicates après précipitation des C-S-H (cf. § 3.2.4.1 du chapitre 1).

Cette augmentation du nombre initial de germes de C-S-H provoque l'accélération de l'hydratation, ce qui se traduit par un dégagement de chaleur plus précoce que pour une pâte de C₃S sans REI.

Par conséquent, les résines ont également une influence sur le temps au bout duquel les îlots d'hydrates coalescent (t_{coa}). Celui-ci est réduit de trois heures par rapport au témoin (4,4 h en présence de REI, contre 7,6 h en l'absence de REI). Ceci signifie donc qu'en présence de résines, le recouvrement des grains de C₃S intervient plus tôt.

2.1.2.2 Influence des REI sur la quantité d'hydrates formés

La chaleur cumulée au temps t_{coa} est plus faible en présence de résines qu'en leur absence (68,9 J/g de C₃S contre 96,2 J/g de C₃S). Or, cette quantité de chaleur renseigne sur la **quantité d'hydrates formés** : plus la quantité d'hydrates est élevée, plus la chaleur dégagée l'est aussi.

Ceci signifie donc qu'en présence de REI, la quantité d'hydrates formés au moment de la coalescence est inférieure à celle obtenue en l'absence de REI.

Cette observation peut être expliquée par le fait que le nombre de germes de C-S-H est plus important aux premiers instants de l'hydratation. Les îlots de croissance de C-S-H coalescent plus tôt en présence de résine. Si la croissance des hydrates perpendiculairement à la surface des grains anhydres reste identique, la quantité d'hydrates formés sera moins importante quand la coalescence a lieu plus tôt. Ainsi le recouvrement des grains de C₃S se ferait plus tôt pour une quantité d'hydrates plus faible en présence de résine (Garrault et al., 2010).

Notons cependant que les courbes de chaleur cumulée finissent par se croiser à partir de 83 h et la chaleur devient légèrement plus élevée en présence de REI (Figure 72). Ceci signifie donc que la quantité d'hydrates formée à partir de cette échéance est un peu plus élevée.

Ces résultats peuvent également être déduits des courbes d'avancement de l'hydratation du C₃S calculées à partir des courbes de chaleur cumulée (Figure 74).

En effet, comme les réactions de dissolution et précipitation se font très tôt à la même vitesse, le flux de chaleur est proportionnel à la vitesse de la réaction d'hydratation (Eq. 4) et la chaleur cumulée $\phi(t)_{\text{C}_3\text{S}}$ est proportionnelle à l'avancement de l'hydratation $\alpha(t)_{\text{C}_3\text{S}}$ (Eq. 5) (Taylor, 1997).

$$\phi(t)_{C_3S} = \Delta H_{C_3S} \cdot v(t)_{C_3S} \quad \text{Eq. 4}$$

$$\alpha(t)_{C_3S} = \frac{Q(t)_{C_3S}}{\Delta H_{t, C_3S}^0} \cdot 100(\%), \text{ avec } Q(t)_{t, C_3S} = \int_{t_0}^t \phi(t)_{C_3S} dt \quad \text{Eq.5}$$

La variation d'enthalpie d'hydratation à 25°C a été calculée pour la réaction globale considérée par (Grant et al., 2006) :

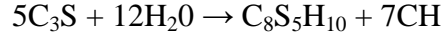


Tableau 23 : Variation d'enthalpie d'hydratation pour la réaction $5C_3S + 12H_2O \rightarrow C_8S_5H_{10} + 7CH$ à 25°C.

Température (K)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹ de C ₃ S)	ΔH° (J.g ⁻¹ de C ₃ S)
298,15	105,07	460,16

On obtient ainsi les courbes présentées en Figure 74. A 150 h, l'hydratation du C₃S atteint un avancement de réaction de 75 % en présence de résines, contre 73 % en leur absence.

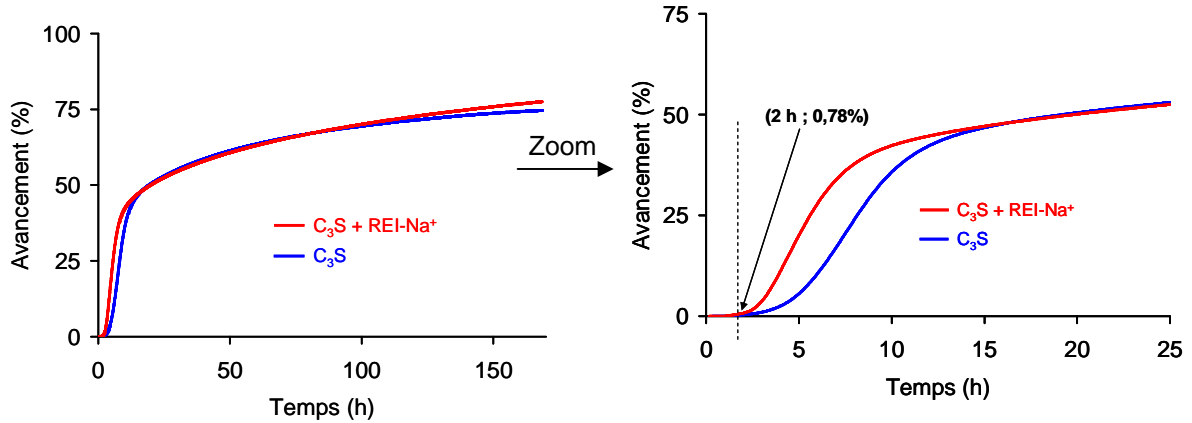


Figure 74 : Avancement au cours du temps de l'hydratation d'une pâte de C₃S contenant des REI broyées sous forme Na⁺ et d'une pâte de C₃S témoin (E/C = 0,49).

Il est possible de simuler ces courbes d'avancement de réaction à partir du modèle de croissance développé par (Garraut et al., 2010). Il est basé sur l'agrégation de particules de tailles identiques sur une surface autour de particules initiales appelées germes. L'agrégation se fait parallèlement et perpendiculairement à la surface. Les données d'entrée du modèle sont les différentes tailles des grains constituant l'échantillon de C₃S utilisé. Les paramètres pris en compte dans ce modèle sont le nombre de germes initiaux, les vitesses de croissance parallèle et la vitesse de croissance perpendiculaire. La principale donnée en sortie est le degré d'hydratation au cours du temps. Les courbes obtenues expérimentalement (Figure 75) avec résines ont pu être simulées en augmentant la quantité de germes initiaux de 2,5 fois, ce qui confirme les résultats précédents. La vitesse parallèle à la surface reste identique, la vitesse perpendiculaire est légèrement plus importante, tel qu'a pu l'observer (Begarín, 2012) en présence d'ions sodium en solution.

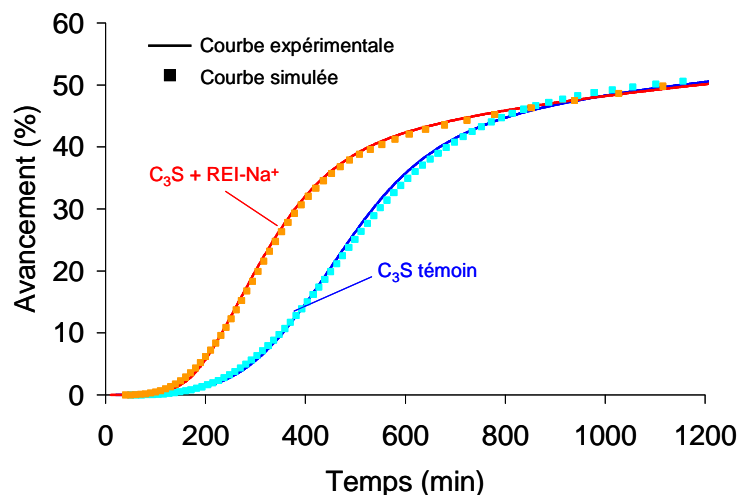


Figure 75 : courbes d'avancement expérimentales et courbes d'avancement simulées obtenues au cours de l'hydratation d'une pâte de C₃S contenant des REI broyées sous forme Na⁺ et d'une pâte de C₃S témoin. Les simulations ont été obtenues en prenant une vitesse parallèle de 3 dans les deux cas. La vitesse perpendiculaire est 5,8 pour le témoin et 6 pour la pâte avec résine ; la densité de germes initiaux passe de $1 \cdot 10^{-4}$ pour le témoin à $2,5 \cdot 10^{-4}$ pour la pâte contenant les résines.

2.2. Evolution de la composition chimique de la solution interstitielle

2.2.1 Méthode d'extraction de la solution interstitielle

Des extractions de solution interstitielle ont été effectuées sur les deux pâtes (C₃S témoin et C₃S + REI-Na⁺ broyées) âgées de 1 h à 10 jours et conservées en sac étanche à température ambiante. Pour cela, nous avons utilisé la méthode mise au point par (Longuet, 1973) qui consiste à comprimer une pâte à l'aide d'une presse et à récupérer la solution extraite. Les extractions de solution se font sur des éprouvettes cylindriques de 4 cm de haut et 2,6 cm de diamètre. Le volume des échantillons est limité en raison de la matrice utilisée pour le pressage. Le volume extrait varie entre 2 mL et quelques centaines de microlitres selon l'âge des échantillons. Les concentrations en ions Ca²⁺ et Na⁺ des solutions extraites à différentes échéances sont mesurées par chromatographie ionique. La concentration des ions silicate ne peut être déterminée car elle est inférieure à la limite de détection de la méthode de mesure par ICP-AES. Le pH de la solution ne peut être mesuré à cause du faible volume extrait. Au delà de 10 jours, la quantité de solution extraite (< 100 µL) est insuffisante pour être analysée.

Une pression de 0,11 MPa est appliquée sur les éprouvettes pour extraire la solution. Afin de vérifier que cette pression n'extrait pas la solution contenue dans les résines, plusieurs extractions ont été effectuées sur des résines broyées humides (ES = $45,3 \pm 0,2$ %) sous forme Na⁺ après l'étape de rinçage dans le protocole de saturation des résines (Figure 37, dans le chapitre 2). Les concentrations en sodium mesurées dans les solutions extraites sont répertoriées dans le Tableau 24, ainsi que les concentrations maximales en sodium pouvant être mesurées en admettant que tout le sodium fixé sur les REI est extrait des résines. Il apparaît que le sodium extrait des résines ne dépasse pas 1,1 % du sodium initialement fixé sur les REI.

Tableau 24 : Détermination de la quantité de Na^+ extraite de résines sous forme sodique lorsque des extractions de solutions sont effectuées à différentes pressions.

Pression exercée (MPa)	$[\text{Na}^+]$ mesuré dans la solution extraite (mmol/L)	$[\text{Na}^+]$ maximal pouvant être mesuré (mmol/L)	% molaire de Na extrait (mol%) ($\pm 0,02\%$)
0,04	48,2	4569,5	1,06
0,08	50,8	4569,5	1,11
0,11	50,7	4569,5	1,11

2.2.2 Résultats expérimentaux

Les concentrations en calcium mesurées dans les solutions interstitielles extraites de la **pâte de C_3S témoin** (en l'absence de résines) sont présentées sur la Figure 76. Les valeurs de pH calculées à l'aide du logiciel CHESS (Van Der Lee, 1998) à partir de ces concentrations pour assurer l'électroneutralité sont également présentées.

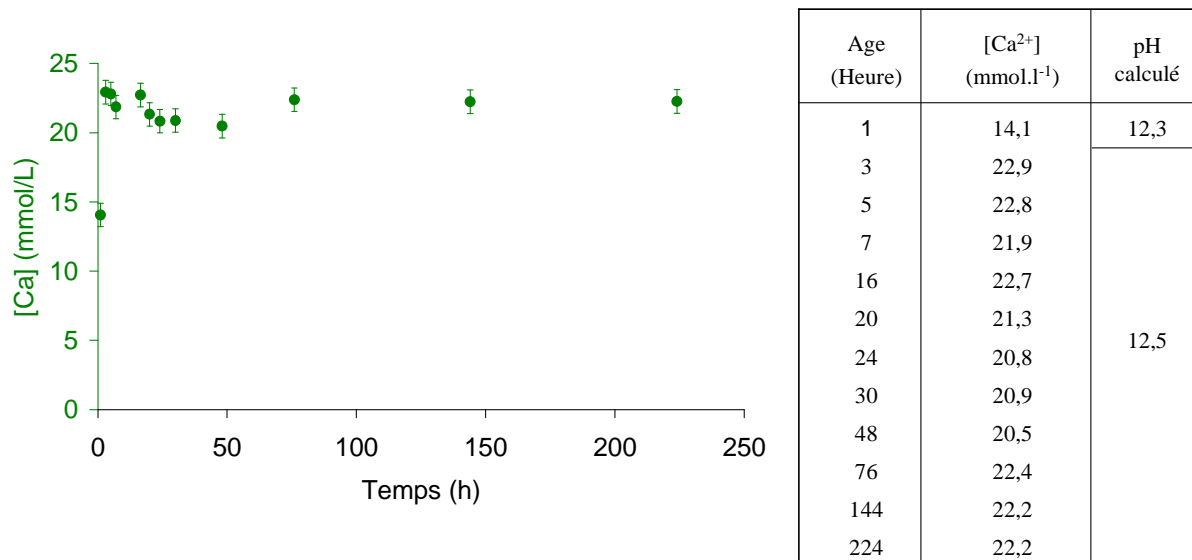


Figure 76 : Evolution en fonction du temps des concentrations en ions calcium au cours de l'hydratation d'une pâte de C_3S témoin ($E/C = 0,49$) - Mesures effectuées par chromatographie ionique après extraction de la solution interstitielle.

De la même manière, les concentrations en sodium et calcium mesurées et les pH calculés des solutions interstitielles extraites de la **pâte de C_3S contenant des REI sous forme Na^+** sont représentés sur la Figure 77.

La concentration en calcium mesurée dans la solution interstitielle de la pâte de C_3S témoin (Figure 76) atteint rapidement (entre 1 h et 3 h) une valeur maximale d'environ 22 mmol/L ($\pm 0,8$ mmol/L), ce qui correspond à la solubilité de l'hydroxyde de calcium à 25°C (Greenberg and Chang, 1965). Le pH est alors tamponné à une valeur d'environ 12,5 (cf. tableau de la Figure 76).

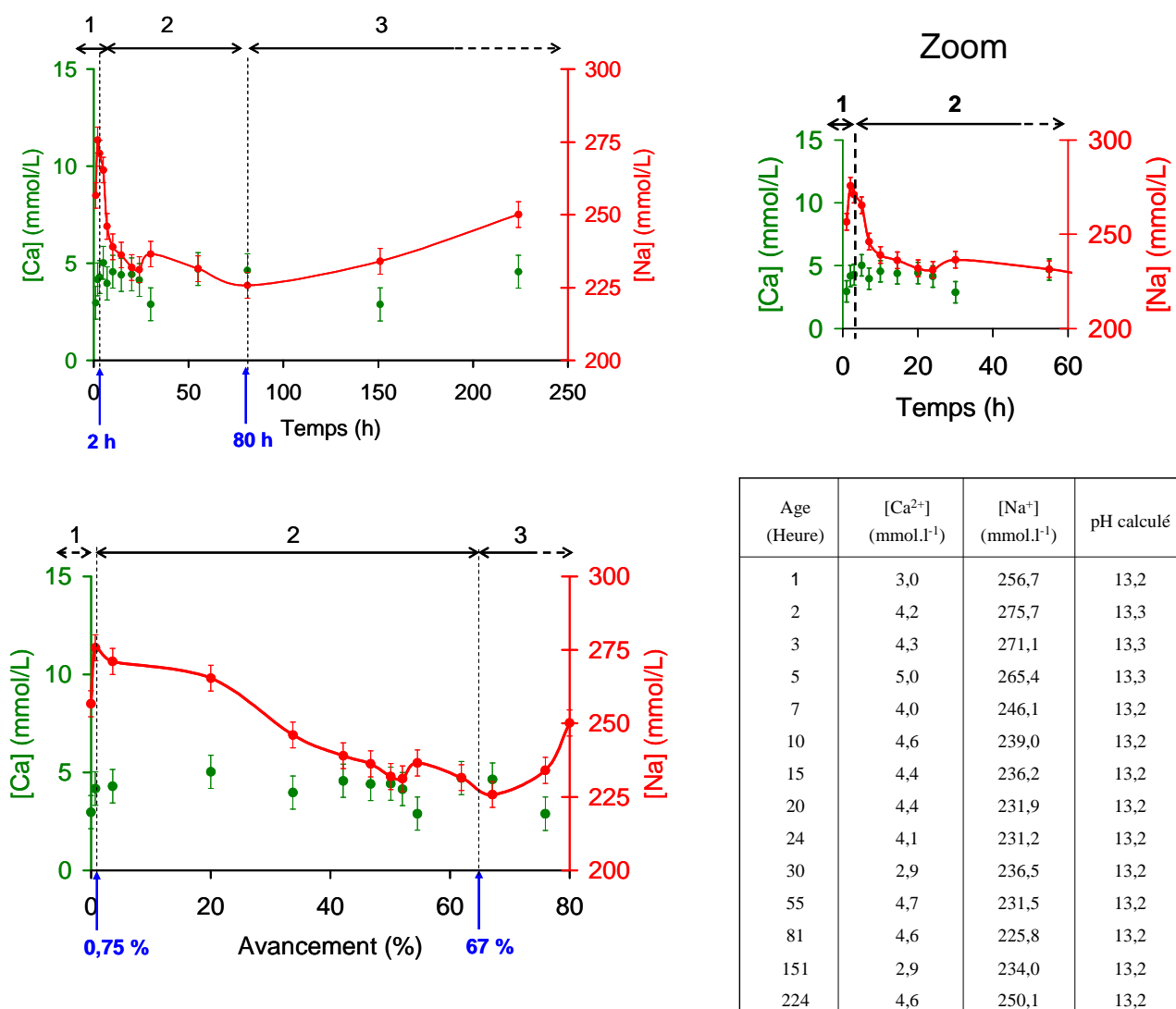


Figure 77 : Evolution en fonction du temps (en haut) et en fonction de l'avancement de la réaction (en bas) des concentrations en ions sodium et calcium au cours de l'hydratation d'une pâte de C₃S contenant des REI broyées sous forme Na⁺ - Mesures effectuées par chromatographie ionique après extraction de la solution interstitielle.

En présence de résines (Figure 77), les concentrations de calcium en solution sont bien plus faibles : elles atteignent rapidement une valeur maximale d'environ 4 mmol/L ($\pm 0,8$ mmol/L) contre 22 mmol/L en l'absence de REI.

Même si le pH est plus élevé que le témoin sans résines, les fortes concentrations en sodium imposent des concentrations de calcium en solution plus faibles.

Concernant les concentrations en sodium en solution, trois phases apparaissent (Figure 77).

- entre 0 et 2 h (ou entre 0 et 0,75 % d'avancement de l'hydratation), [Na⁺] augmente ;
- entre 2 h et 80 h (ou entre 0,75 et 67 % d'avancement de l'hydratation), [Na⁺] diminue ;
- entre 3,5 jours et 9 jours, [Na⁺] augmente à nouveau.

A partir des concentrations de sodium en solution, on peut tracer l'évolution de la fraction molaire de Na libérée en solution (fraction calculée par rapport à la quantité initiale de Na

fixée sur les résines) au cours de l'hydratation (Figure 78). Le détail du calcul à l'échéance de 2 h est détaillé à titre d'exemple dans le Tableau 25.

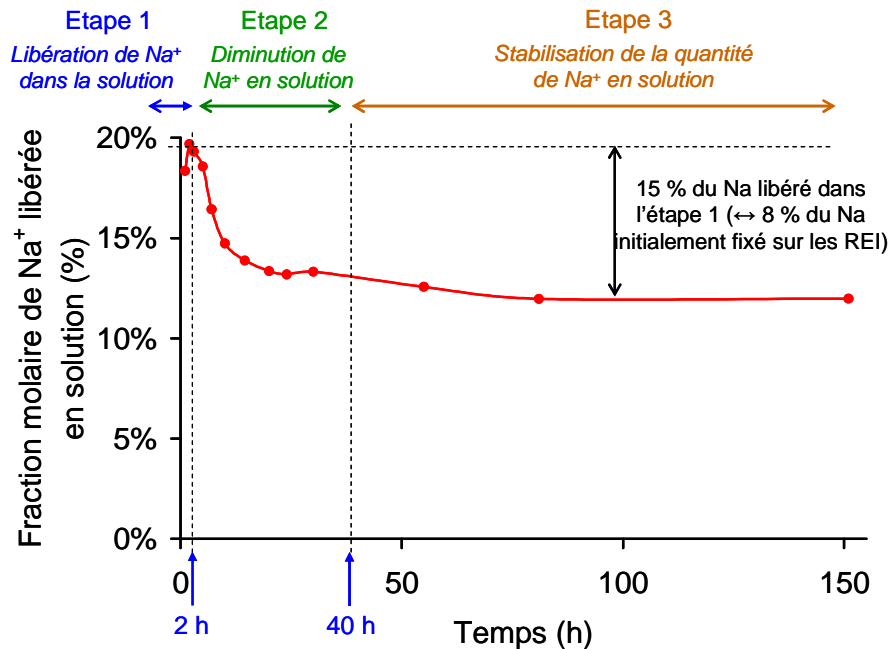


Figure 78 : Evolution de la fraction molaire de Na^+ libérée en solution (calculée par rapport à la quantité initiale de Na^+ fixée sur les résines) au cours de l'hydratation d'une pâte de C_3S contenant des REI sous forme Na^+ .

Il apparaît trois étapes :

- entre 0 et 2 h, 20 % du sodium initialement fixé sur les résines est libéré en solution ;
- entre 2 h et 40 h, environ 15 % du Na libéré en solution dans la première étape disparaît de la solution (ceci correspond à environ 7 % du sodium qui était initialement fixé sur les REI) ;
- entre 40 h et 150 h au minimum, la quantité de sodium en solution n'évolue plus significativement.

Au vu des différents résultats présentés dans ce paragraphe, plusieurs conclusions peuvent être apportées concernant l'hydratation de la pâte de C_3S contenant des REI broyées sous forme Na^+ .

- **Entre 0 et 2 h** (entre 0 et 0,75 % d'avancement de l'hydratation) :

Une fraction molaire de 20 % du sodium initialement fixé sur les résines est libérée en solution. Il y a donc dans cette 1^{ère} étape un échange ionique avec les ions Ca^{2+} provenant de la dissolution du C_3S . Cet échange explique le fait que :

- les concentrations en calcium dosées en solution sont plus faibles que pour la pâte de C_3S témoin ;
- l'hydratation est accélérée (cf. 2.1 de cette partie). Après 2 h, 20 % des sites d'échange de la résine sont occupés par des ions calcium, ce qui correspond au calcium libéré par la dissolution de 0,78 % de C_3S . Or, à cet instant, les courbes de

flux de chaleur indiquent bien une accélération de l'hydratation du C₃S du même ordre de grandeur (Figure 74).

➤ **Entre 2 h et 40 h** (entre 0,75 et 58 % d'avancement de l'hydratation) :

Environ 15 % du Na libéré en solution dans la première étape (entre 0 et 2 h) disparaît de la solution. La diminution de la concentration en sodium est concomitante de l'accélération de l'hydratation (Tableau 22).

➤ **Entre 40 h et 150 h** (entre 58 et 67 % d'avancement de l'hydratation) :

L'augmentation de la concentration en sodium répertoriée sur la Figure 77 peut être simplement expliquée par une consommation de l'eau par les réactions d'hydratation.

Tableau 25 : Données et calculs permettant d'estimer la composition des résines au bout de 2 h d'hydratation dans 100 g d'enrobé à base de C₃S contenant des REI initialement sous forme Na⁺.

2 h	Na dosé en solution	Na maximal des REI pouvant être libéré en solution	Fraction molaire de Na ⁺ libéré en solution (%)
Quantité (mmol)	10,5	50,9	20,6
Détail des calculs	= [Na] _{mesuré} * V _{eau restant}	= *CE × m _{REIsèches}	= $\frac{10,5}{50,9}$ %

*CE : Capacité d'échange des résines (4,8 mmég/g de REI sèches), m_{REI sèche} = masse initiale de résines sèches dans 100 g d'enrobé, V_{eau restant} = volume d'eau total (y compris celui contenu dans les résines) n'ayant pas été consommé par les hydrates à 2 h dans 100 g d'enrobé.

Les résultats de cette partie ne nous permettent pas de préciser le devenir du sodium qui disparaît de la solution dans la 2^{ème} étape. Deux possibilités sont envisagées :

- soit le sodium se refixe sur les résines et dans ce cas du calcium est libéré en solution,
- soit le sodium est consommé par les hydrates.

Une caractérisation de la minéralogie et de la microstructure de l'enrobé de résines et de la pâte témoin a donc été entreprise.

2.3. Evolution de la minéralogie et de la microstructure

2.3.1 Méthodes utilisées

La minéralogie des pâtes de ciment a été caractérisée par diffraction des rayons X (DRX), et microscopie électronique à balayage (MEB). Ces deux méthodes de caractérisation ont été utilisées afin de répondre à plusieurs questions qui sont récapitulées dans le Tableau 26. Les conditions opératoires sont également résumées dans ce tableau. Tous les modes opératoires sont détaillés en Annexe 2.

Tableau 26 : Inventaire des différentes méthodes utilisées pour caractériser la minéralogie et la microstructure.

Technique	Objectif	Etat de l'échantillon	Conditions
Diffraction des Rayons X	Y-a-t-il précipitation de phases cristallisées caractéristiques contenant des ions Na^+ ?	Pâte broyée à une granulométrie inférieure à 100 μm après arrêt d'hydratation à l'isopropanol	<ul style="list-style-type: none"> - Appareil : Siemens D8 avec anode en cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$ générée à 40 mA et 40 kV) - Balayage de 5 à 60° par pas de 0.017° en 2θ - Temps de mesure de 50 s pour chaque point - Analyse des diffractogrammes à l'aide du logiciel EVA (© 2005 Bruker AXS)
	Les proportions des hydrates sont-elles modifiées par la présence de résines ?		Analyse « semi-quantitative » avec ajout d'un étalon interne (10wt% de silicium).
Microscopie Electronique à Balayage	Quelles sont les teneurs en Na^+ et Ca^{2+} fixées par les résines ?	Sections polies	<ul style="list-style-type: none"> - Appareil : FEI inspect S50 avec Détecteur EDS Bruker XFlash 5010 (technologie silicon drift) 10 mm² - 125ev à 100 kcps, et microanalyseur Quantax avec logiciel ESPRIT - Conditions d'analyse : 15 kV, 50 μA, WD = 9,7 mm, en mode électrons rétrodiffusés - Détermination des rapports Ca/S, et Na/S sur les billes, et Ca/Si et Na/Si dans la matrice par analyse EDS (Statistique sur 60 points de mesure par échéance) – Etalonnage sur alumine et wollastonite - Méthode de quantification : phi rho z
	Les ions Na^+ sont-ils insérés dans les hydrates ?		
	Quelle est la localisation et la morphologie des hydrates formés ?	Fractures	<ul style="list-style-type: none"> - Conditions d'analyse : 15 kV, 50 μA, WD = 9,7 mm, en mode électrons secondaires.

2.3.2 Caractérisation des phases cristallisées par DRX

2.3.2.1 Des phases cristallisées à base de sodium sont-elles détectées en DRX ?

L'analyse minéralogique d'une pâte de C_3S contenant des REI broyées sous forme Na^+ a été effectuée par DRX à échéances fixées sur une période de 50 j (Figure 79). Les analyses ont été réalisées sur les pâtes après des arrêts d'hydratation pour chaque échéance dans l'isopropanol, suivis d'un séchage pendant une semaine dans une enceinte avec une humidité relative d'environ 23 % à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ (fixée par une solution saturée d'acétate de potassium), puis d'un broyage et d'un tamisage des poudres à 80 μm . Le protocole est précisé en Annexe 2.3.

Des caractérisations identiques ont également été réalisées sur la pâte témoin.

L'enrobé de résines contient deux phases cristallisées :

- le silicate tricalcique (C_3S) dont les pics de diffraction diminuent à mesure que l'hydratation progresse,
- la portlandite dont l'intensité des pics croît au cours de l'hydratation.

Le silicium a été ajouté comme étalon interne.

Ces analyses ne mettent pas en évidence de phase cristallisée autre que les hydrates du ciment. La présence de Na_2O ou $NaOH$ cristallisé est écartée.

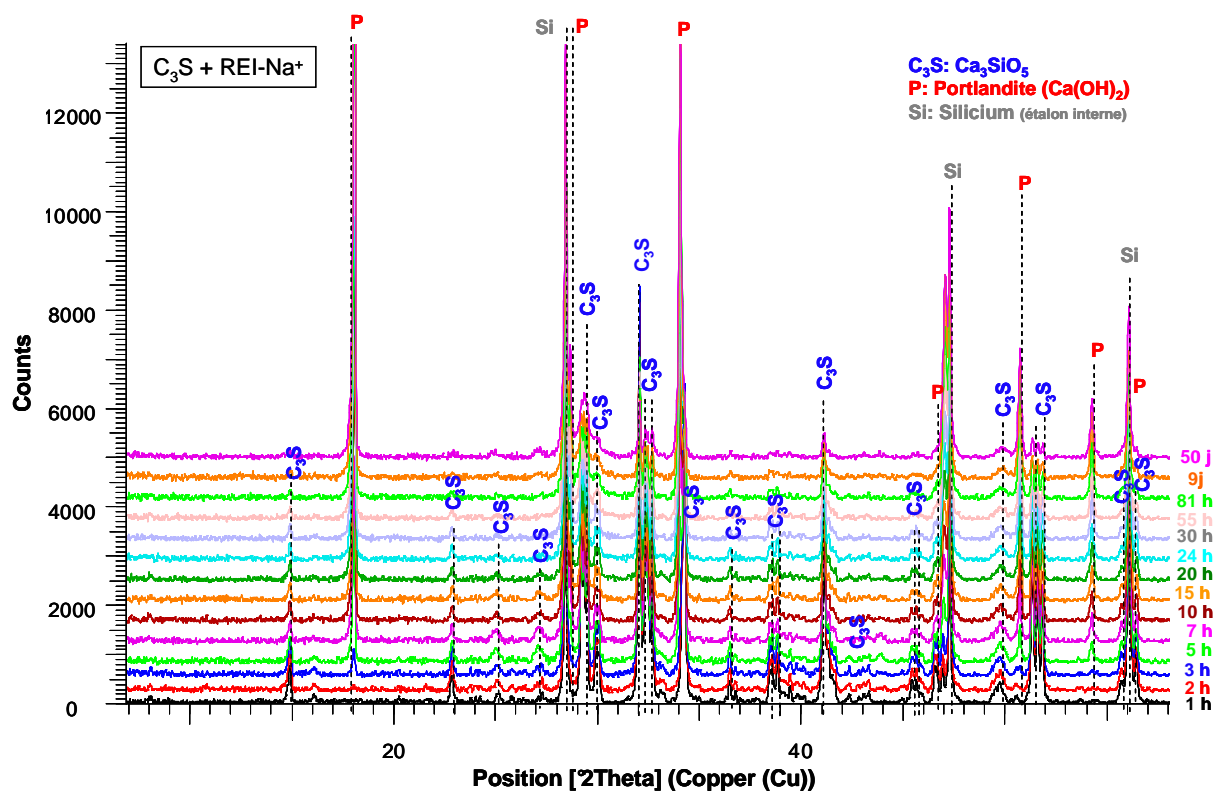


Figure 79 : Diffractogrammes X d'une pâte de C_3S contenant des résines broyées sous forme Na^+ , obtenus après arrêt d'hydratation, entre 1 h et 50 jours après le début de l'hydratation.

2.3.2.2 Les résines influent-elles sur la quantité de portlandite formée ?

Pour aller plus loin dans le suivi de l'hydratation des pâtes de C_3S contenant des REI sous forme Na^+ , un suivi semi-quantitatif de la portlandite et du C_3S a été effectué au cours du temps à partir de l'évolution de l'aire de pics caractéristiques normalisée par rapport à l'étalon interne (méthode détaillée en Annexe 2.3). Afin d'évaluer l'influence des résines sur la quantité de portlandite formée, il est intéressant de tracer son évolution en fonction de la quantité de C_3S consommée par rapport à l'échéance 1 h (1^{er} point de mesure en DRX). Cette dernière est évaluée à partir de l'aire du pic caractéristique à $2\theta = 41^\circ$ normalisée par rapport à celle du silicium (étalon interne) (Figure 80).

Remarque : Une quantification de la portlandite a été envisagée par analyse thermogravimétrique à partir de la mesure de la perte de masse aux alentours de $450^\circ C$. Cependant, la perte de masse correspondant à la déshydroxylation de la portlandite intervient

dans un intervalle de température pour lequel la dégradation de la résine échangeuse d'ions est observée (Annexe 2.3). Cette méthode n'a donc pas été mise en œuvre.

Comme attendu, la quantité de C_3S diminue au cours de l'hydratation et la quantité de portlandite augmente pour les deux formulations.

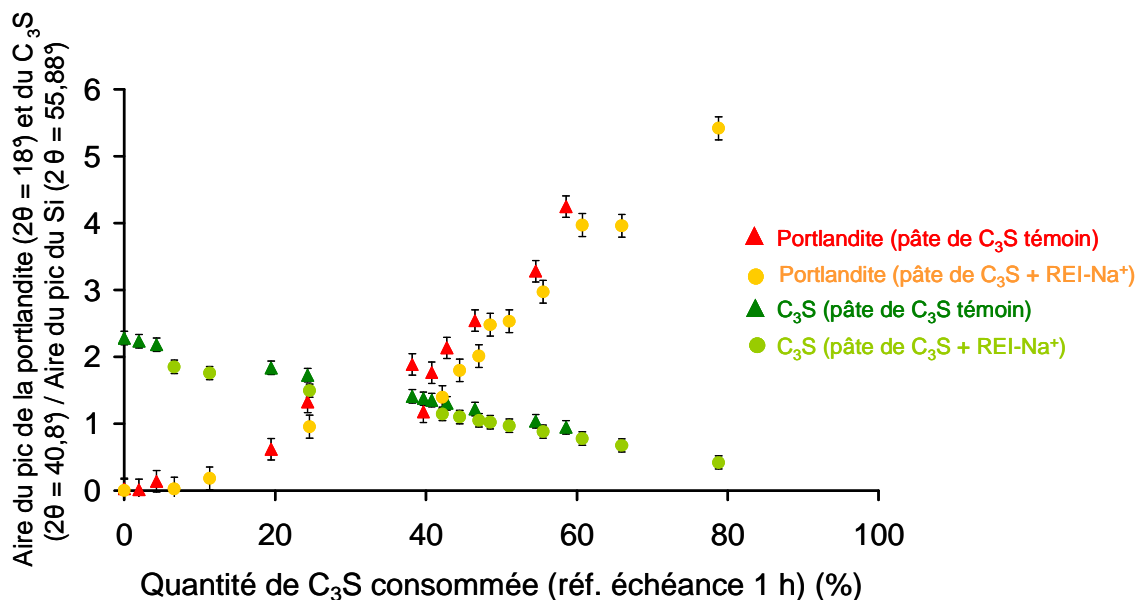


Figure 80 : Evolution de la quantité de portlandite (couleurs orangées) et de C_3S (couleurs vertes) en fonction de la quantité de C_3S consommée à l'échéance 1 h lors de l'hydratation d'une pâte de C_3S témoin ($E/C = 0,49$) (triangles) et d'une pâte de C_3S contenant des REI broyées sous forme Na^+ (cercles)

Au vu des résultats, la quantité de portlandite formée pour un taux d'hydratation donné ne semble pas être modifiée par la présence de résines : les courbes se superposent quasiment. Notons qu'il est difficile de savoir ici si l'hydratation est accélérée ou non en présence de résines compte tenu du nombre peu élevé de points au début de l'hydratation (entre 0 et 10 % d'avancement).

2.3.3 Caractérisation de la microstructure par microscopie électronique à balayage

2.3.3.1 Les ions sodium libérés dans la solution interstitielle sont-ils ultérieurement refixés sur les résines?

Dans le but de déterminer si la chute de la concentration de sodium dans la solution interstitielle après 2 h d'hydratation peut être expliquée par une refixation du sodium dans les résines (du calcium serait alors libéré et précipité sous forme d'hydrates), des analyses par spectrométrie X à dispersion d'énergie ont été effectuées au MEB sur des billes de résines enrobées dans la pâte de C_3S (sur sections polies). A chacune des échéances étudiées (1 h, 2 h, 24 h, 28 j), 10 billes ont été sélectionnées aléatoirement et de dix à vingt pointés ont été réalisés sur chaque bille le long d'un diamètre. De 100 à 200 analyses ont donc été effectuées à chaque échéance.

Les éléments légers (O, H) ne pouvant être quantifiés par spectrométrie EDS, les rapports Na/S et Ca/S (le soufre provenant des groupements sulfoniques des résines) ont été déterminés.

➤ Homogénéité de composition d'une bille de résines

L'évolution des rapports Na/S et Ca/S a été déterminée le long d'un diamètre allant d'un bord d'une bille au bord opposé (Figure 81).

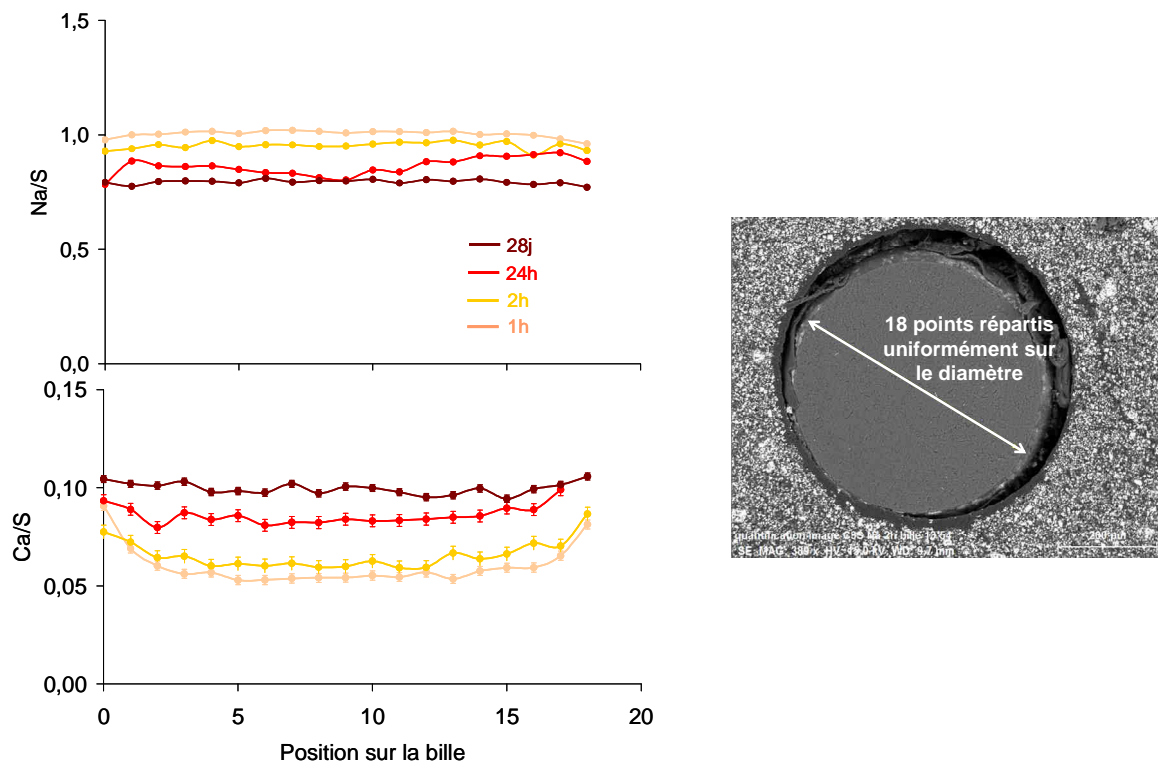


Figure 81 : Evolution des rapports molaires Na/S et Ca/S le long d'un diamètre allant d'un bord d'une bille au bord opposé au cours de l'hydratation d'une pâte de C_3S contenant des REI billes initialement sous forme Na^+ aux échéances 1 h, 2 h, 24 h et 28 j.

Le rapport Na/S est relativement constant sur toute la section de la bille, de même que le rapport Ca/S aux échéances de 24 h et 28 j.

Aux échéances de 1 h et 2 h, les billes semblent présenter un enrichissement en calcium à leur périphérie. Cet enrichissement, qui ne s'accompagne pas d'un appauvrissement du sodium, pourrait résulter d'un biais de l'analyse lié à la présence de portlandite ou C-S-H dans le volume sondé à proximité de l'interface matrice/résine. Soulignons que ce volume est relativement important (plusieurs μm^3) compte tenu de la faible densité des résines.

➤ Evolution des rapports Ca/S et Na/S au cours de l'hydratation

Les rapports moyens Ca/S et Na/S obtenus à chaque échéance sont représentés sur la Figure 82. Les incertitudes associées sont de l'ordre de 1 % pour le rapport Na/S et 3 % pour le rapport Ca/S.

Les résultats montrent qu'au cours de l'hydratation d'une pâte de C_3S contenant des résines billes initialement sous forme Na^+ , les résines libèrent du sodium entre 1 h et 28 jours d'hydratation (le rapport Na/S diminue), et fixent du calcium (le rapport Ca/S augmente).

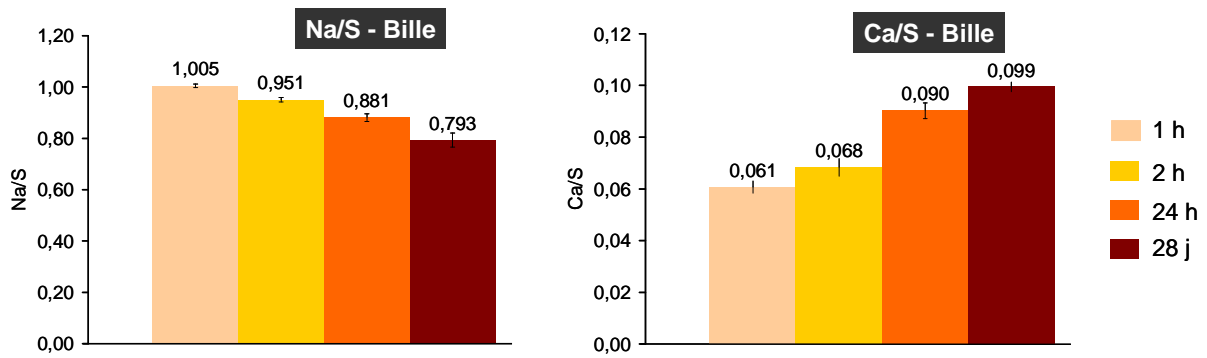


Figure 82 : Estimation des rapports molaires Na/S, et Ca/S dans les billes de résines au cours de l'hydratation d'une pâte de C_3S contenant des résines billes initialement sous forme Na^+ aux échéances 1 h, 2 h, 24 h et 28 j - Analyses EDS au MEB sur sections polies.

Par conséquent, ces analyses EDS infirment l'hypothèse d'une refixation des ions Na^+ sur les résines.

Les résultats obtenus permettent d'estimer le pourcentage de sites occupés par les ions sodium et calcium entre 1 h et 28 j d'hydratation (Tableau 27).

Tableau 27 : Estimation du pourcentage de sites occupés par les ions Na^+ et Ca^{2+} entre 1 h et 28 j d'hydratation d'une pâte de C_3S contenant des REI billes initialement sous forme Na^+ .

Temps d'hydratation	1 h	2 h	24 h	28 j
Sites Na^+ (%)	88 – 100 %	86 – 95 %	82 – 88 %	74 – 79 %
Sites (x2) Ca^{2+} (%)	0 – 12 %	5 – 14 %	12 – 18 %	21 – 26 %

A l'échéance de 28 j, 74 à 79 % des sites de la résine sont occupés par des ions Na^+ , et 21 à 26% des sites le sont par des ions Ca^{2+} .

Notons qu'à l'échéance de 2 h, l'analyse EDS conduite à une fraction de sites occupés par les ions Na^+ plus importante (de 86 à 95 %) par comparaison avec l'analyse de solution interstitielle (~ 80 %) (Figure 78).

L'extraction de solution interstitielle a été réalisée sur des enrobés de résines broyées, alors que les observations MEB ont été effectuées sur des enrobés de résines billes. Dans le but de déterminer si la différence de granularité des résines modifie la cinétique de relâchement du sodium en solution au cours de l'hydratation, des analyses de solution interstitielle ont été également effectuées sur un enrobé de résines billes (Figure 83).

Les résultats obtenus sont très similaires pour les deux granularités de résines. Cette hypothèse ne permet donc pas d'expliquer l'écart entre analyse de solution et analyse EDS sur les billes.

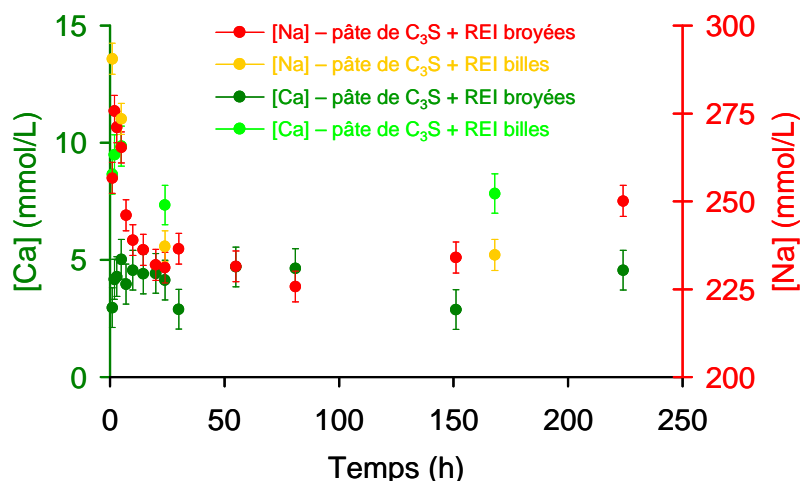


Figure 83 : Evolution en fonction du temps des concentrations en ions sodium et calcium au cours de l'hydratation d'une pâte de C_3S contenant des REI broyées et billes sous forme Na^+ .

2.3.3.2 Les ions Na^+ sont-ils insérés dans les hydrates ?

Puisque les analyses EDS sur les billes ne mettent pas en évidence une reprise du sodium par les résines qui expliquerait la diminution de la concentration en Na^+ en solution après 2 h d'hydratation, des analyses complémentaires ont été réalisées sur les hydrates qui constituent la matrice aux échéances de 24 h, 7 j, et 28 j afin de déterminer si les ions sodium se retrouvent dans les hydrates formés.

Notons que la distinction entre les différents constituants de la matrice se fait aisément grâce au contraste chimique (Figure 84) : les tâches très claires (presque blanches) représentent les grains de C_3S , les zones noires la porosité, et les zones plus foncées les hydrates (les C-S-H sont gris foncé et la portlandite gris clair).

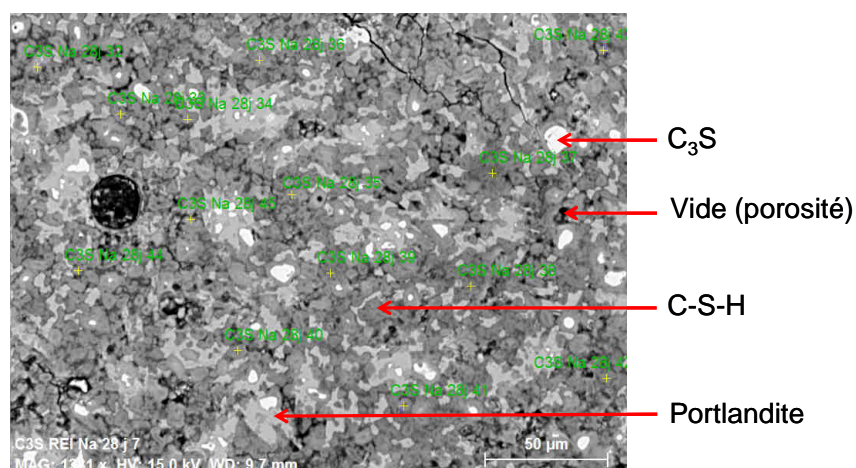


Figure 84 : Observation du contraste chimique dans la matrice pour une pâte de C_3S contenant des REI billes sous forme Na^+ à 28 jours d'hydratation – Observation au MEB en mode électrons rétrodiffusés sur sections polies.

Les pointés ont dans un premier temps été effectués sur plusieurs cristaux de portlandite (Figure 85 - gauche) : l'élément sodium n'est pas détecté. Puis, les pointés ont été effectués sur les C-S-H (Figure 85 - droite) : du sodium est détecté, avec une localisation hétérogène, à toutes les échéances. Ce résultat pourrait suggérer la précipitation hétérogène de C-S-H

incorporant du sodium. L'existence de tels composés a déjà été mentionnée dans la littérature (cf. Encadré 1 à la page 114)

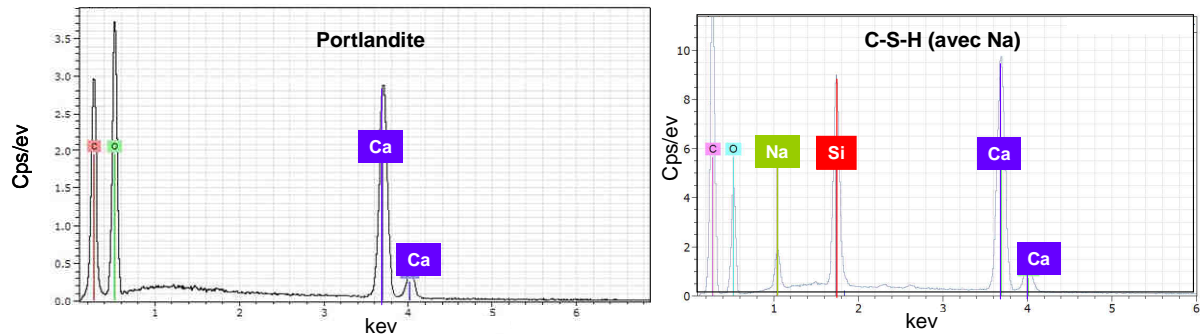


Figure 85 : Spectres EDS de la portlandite (à gauche) et de C-S-H dans lesquels du sodium est détecté (à droite) obtenus par pointés dans la matrice d'une pâte de C_3S contenant des REI billes initialement sous forme Na^+ à 7 j d'hydratation.

Au vu de ces résultats, une estimation des rapports molaires Na/Si et Ca/Si au sein des C-S-H a été réalisée. Pour cela, pour chaque échéance, trois zones différentes dans la matrice ont été sélectionnées : une proche des résines (de 0 à 200 μm , zone 1), et les deux autres plus éloignées (zones 2 et 3), et dans chaque zone, entre 10 et 20 pointés ont été effectués

Le Tableau 28 rassemble les moyennes et écarts-types des rapports Na/Si et Ca/Si dans chaque zone, la Figure 86 représente graphiquement les rapports à chaque échéance, et la Figure 87 représente sous forme d'histogramme l'évolution des rapports Na/Si d'une part et Ca/Si d'autre part au cours de l'hydratation entre 24 h et 28 jours.

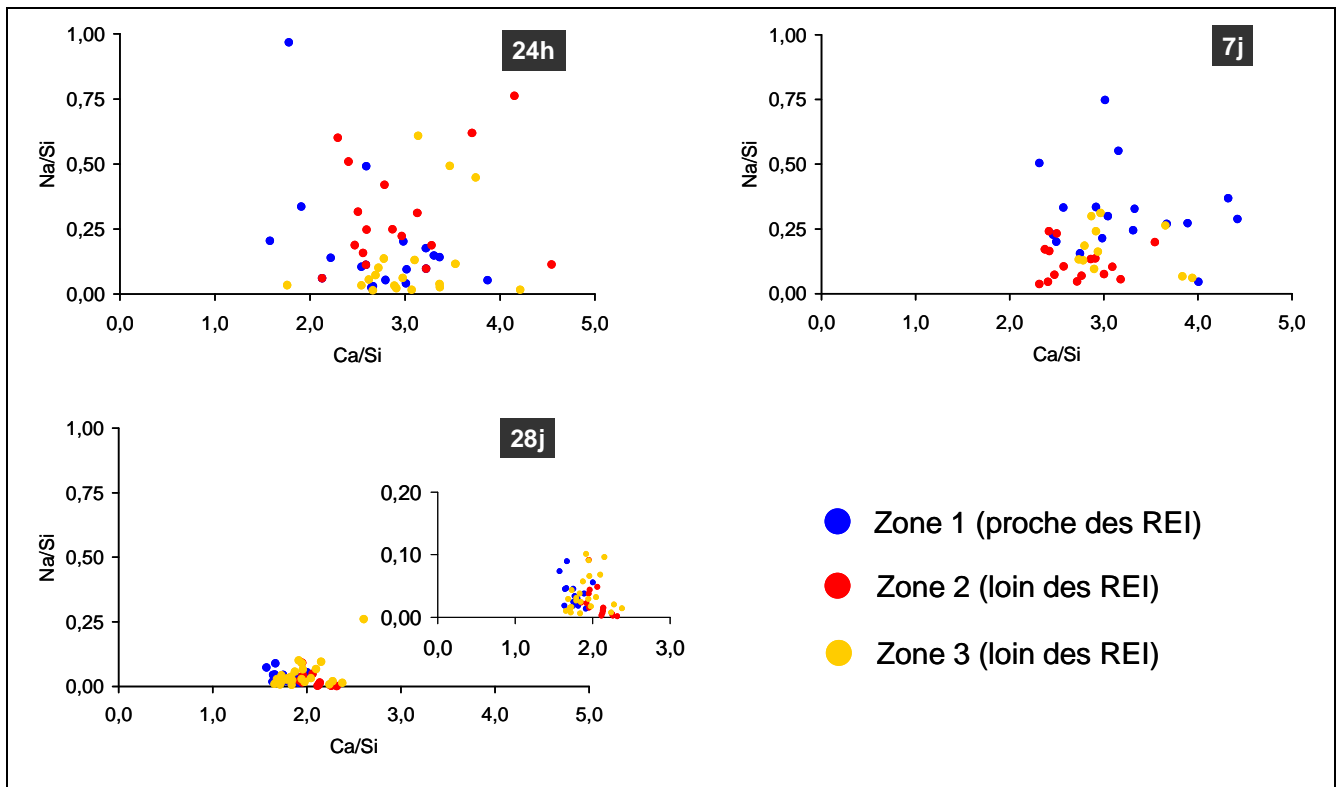


Figure 86 : Rapports molaires Na/Si , et Ca/Si dans des zones riches en C-S-H de la matrice au cours de l'hydratation d'une pâte de C_3S contenant des REI billes initialement sous forme Na^+ aux échéances 24 h, 7 j et 28 j - Analyses EDS au MEB sur sections polies.

Tableau 28 : Récapitulatif des rapports molaires Na/Si et Ca/Si évalués dans la matrice (3 zones différentes, et 3 échéances différentes) par analyses EDS au MEB sur des sections polies de pâtes de C_3S contenant des REI billes initialement sous forme Na^+ .

	N°Zone	24 h		7 jours		28 jours	
		Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
Na/Si	1	0,22	0,27	0,44	0,38	0,04	0,02
	2	0,37	0,25	0,20	0,12	0,02	0,02
	3	0,16	0,22	0,15	0,09	0,05	0,05
Ca/Si	1	1,90	0,42	2,95	2,37	1,76	0,11
	2	2,07	0,46	4,15	3,34	2,07	0,14
	3	2,12	0,37	2,36	1,12	1,95	0,24

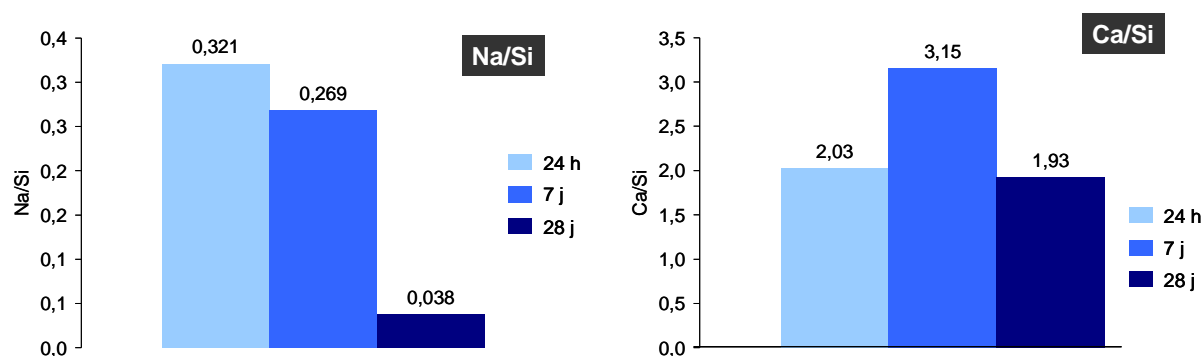


Figure 87 : Evolution des rapports moyens Na/Si (à gauche) et Ca/Si (à droite) au cours de l'hydratation d'une pâte de C_3S contenant des résines billes initialement sous forme Na^+ entre 24 h et 28 jours.

Plusieurs points peuvent être soulignés.

- Les rapports Ca/Si sont assez élevés, surtout à 24 h et 7 j. Ces valeurs sont également très dispersées pour ces deux échéances. Ceci peut s'expliquer par le fait que la quantité de C-S-H formés est encore faible. Il est donc difficile de sonder uniquement cet hydrate et la teneur en calcium est surestimée du fait de la présence de portlandite et/ou de C_3S dans le volume sondé.
- Les valeurs des rapports Na/Si montrent que le sodium est réparti de façon hétérogène dans la matrice. Aucun enrichissement en sodium n'est observé à proximité des résines. Une cartographie effectuée sur la zone 2, à l'échéance 24 h, illustre bien cette hétérogénéité du sodium dans la matrice (Figure 88).
- Le rapport Na/Si est élevé à 24 h, puis diminue. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les C-S-H s'enrichissent en calcium au fur et à mesure que le C_3S se dissout.

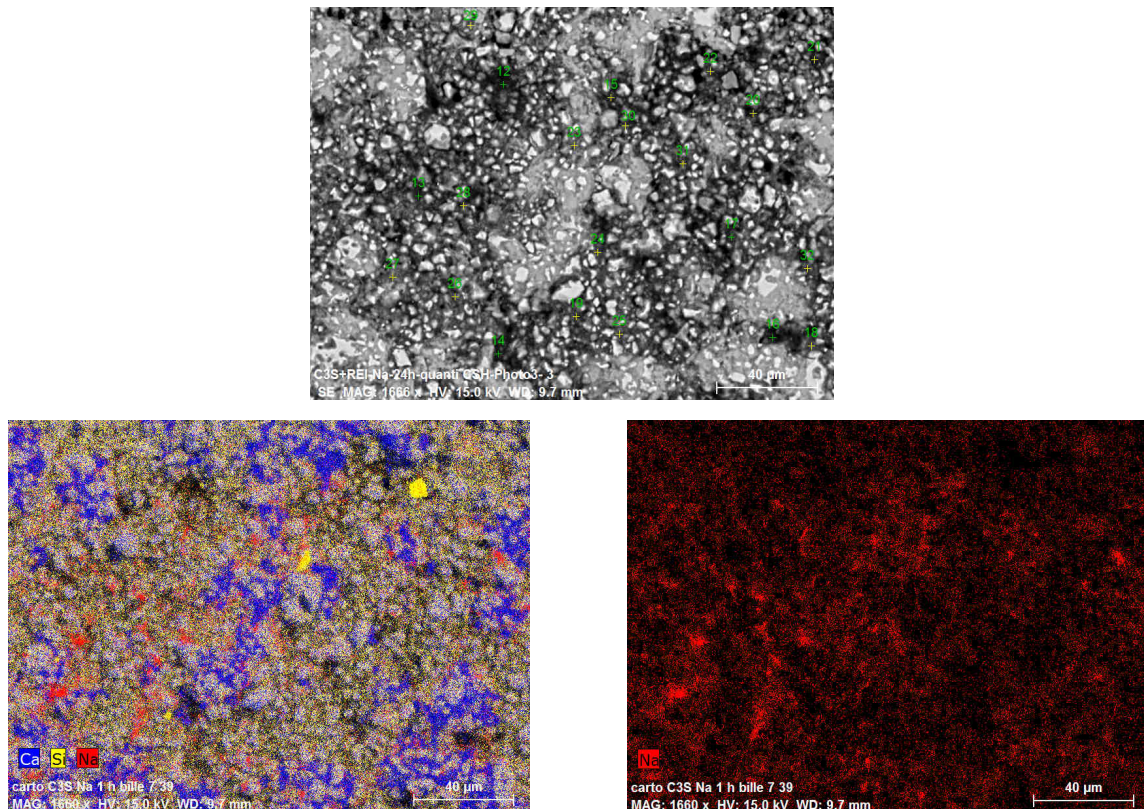


Figure 88 : Image MEB en électrons rétrodiffusés (en haut), cartographies élémentaires associées au Ca, Si, et Na superposées (à gauche), et cartographie élémentaire du Na seul (à droite) pour une pâte de C_3S contenant des REI billes initialement sous forme Na^+ à 24 h d'hydratation – Mise en évidence de la répartition hétérogène du sodium dans la matrice.

Par conséquent, ces analyses EDS montrent qu'au cours de l'hydratation d'une pâte de C_3S contenant initialement des résines billes sous forme Na^+ :

- des C-S-H contenant du sodium (C-N-S-H) se forment,
- le rapport Na/Si de ces C-N-S-H semble diminuer à mesure qu'on avance dans l'hydratation (enrichissement en calcium des C-S-H),
- ces C-N-S-H semblent être répartis de façon hétérogène dans la matrice.

L'incorporation du sodium dans les C-S-H pourrait donc expliquer la diminution de la concentration en ions sodium en solution mise en évidence dans le paragraphe 2.1 de ce chapitre (extractions de solutions).

La solution interstitielle contenant une concentration élevée de sodium, le sodium détecté par analyse EDS ne peut-il pas résulter d'une recristallisation du sodium sous forme NaOH ou Na_2O lors du séchage de l'échantillon ?

Cette hypothèse est peu vraisemblable pour les raisons suivantes :

- les échantillons sont soigneusement rincés à l'isopropanol avant d'être séchés,
- la présence de cristaux de NaOH ou Na_2O n'est pas détectée par diffraction des rayons X.

Encadré 1 : Etude bibliographique sur la structure des C-S-H enrichis en sodium.

Il semble maintenant acquis que la structure des C-S-H est une **structure en feuillets** proche de celle de la **tobermorite** (Nonat, 2004). Chaque feuillet est constitué d'une double couche de calcium à coordinance octaédrique à laquelle sont associées, de part et d'autre, des couches tétraédriques de silice ayant en surface des groupements silanols –Si-OH. Neutres lorsqu'elles sont sous cette forme, les couches siliciques deviennent de plus en plus lacunaires (les chaînes deviennent de plus en plus courtes) et déprotonées lorsque le rapport Ca/Si augmente. La charge négative des liaisons ≡Si-O⁻ ionisées est alors compensée par des ions Ca²⁺ hydratés dans l'espace interlamellaire. Une schématisation de la structure en feuillet des C-S-H est représentée sur la Figure 89.

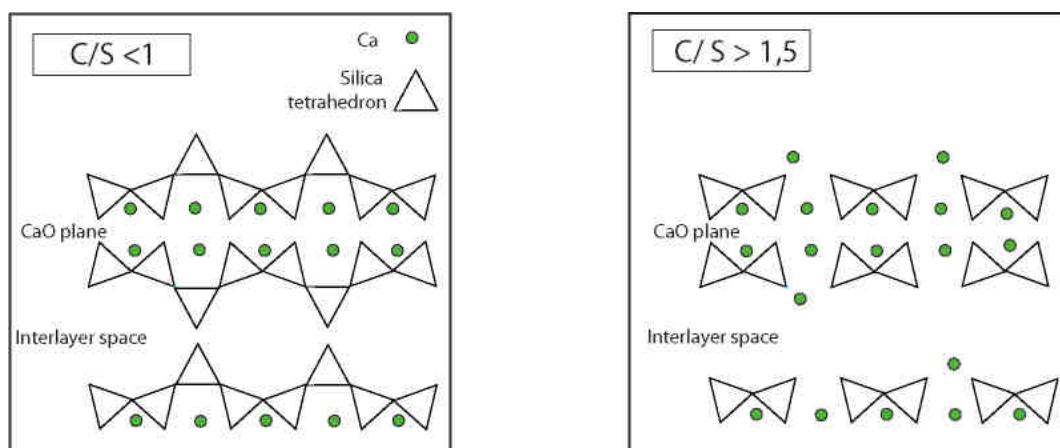


Figure 89 : Représentation schématique de la structure en feuillets des C-S-H – (à gauche) C-S-H avec des rapports C/S < 1, (à droite) C-S-H avec des rapports C/S > 1 (Faucon et al., 1999).

Plusieurs auteurs se sont intéressés aux **interactions entre les C-S-H et les alcalins**.

(Lognot et al., 1998) ont montré que la synthèse de C-S-H dans des solutions de soude (de concentration 0,5; 1 ou 5 mol/kg) conduit à une substitution d'un cation calcium présent dans l'interfeuillet des C-S-H par deux ions sodium.

Pour (Nachbaur et al., 1998) et (Viallis-Terrisse et al., 2001), les ions Li⁺, Na⁺ et K⁺ n'ont aucune interaction spécifique avec la surface des C-S-H.

Les travaux de (Viallis-Terrisse et al., 2001) ont permis de montrer que les mécanismes mis en jeu lors des interactions entre le sodium et les C-S-H sont analogues à ceux entre alcalins et smectites : **le sodium s'adsorbe sur les surfaces externes des C-S-H**, ne modifiant pas leur structure d'origine. Ces résultats font suite à une étude électrocinétique de suspensions diluées de C-S-H contenant des alcalins, ainsi qu'à une étude structurale du matériau par RMN du solide et par DRX. Dans son mémoire de thèse, (Viallis-Terrisse, 2000) a également montré que la force d'interaction entre les ions Na⁺ et les C-S-H dépend du rapport Ca/Si : en effet, un lavage à l'alcool élimine le sodium adsorbé à haut rapport Ca/Si, alors qu'à faible rapport Ca/Si, celui-ci reste à la surface du C-S-H.

Les travaux de Glasser (Hong and Glasser, 2002) et plus récemment ceux de (Bach, 2010) montrent que **la rétention du sodium par les C-S-H résulte d'interactions électrostatiques avec les groupements silanols ionisés localisés à la surface externe des chaînes de silicates**. Les ions Na⁺, au contraire des ions K⁺, ne pourraient pas compenser les charges de surface

interne pour des raisons stériques.

Enfin, plus récemment, (Le Saout et al., 2006) ont montré que l'activation de laitier par de l'hydroxyde de sodium conduit à la formation de deux types de C-S-H :

- des C-S-H avec un rapport Ca/Si compris entre 0,6 et 1,4, avec une moyenne de 0,9, se formant dans les premiers jours d'hydratation,

des C-S-H contenant une forte teneur en sodium (C-N-S-H), avec un rapport Na/Si d'environ 0,6, se formant à plus long terme (entre 28 jours et 180 jours).

2.3.3.3 Etude de l'auréole de transition pâte - résine

Les observations au MEB sur sections polies mettent en évidence une porosité élevée au voisinage des REI (Figure 90).

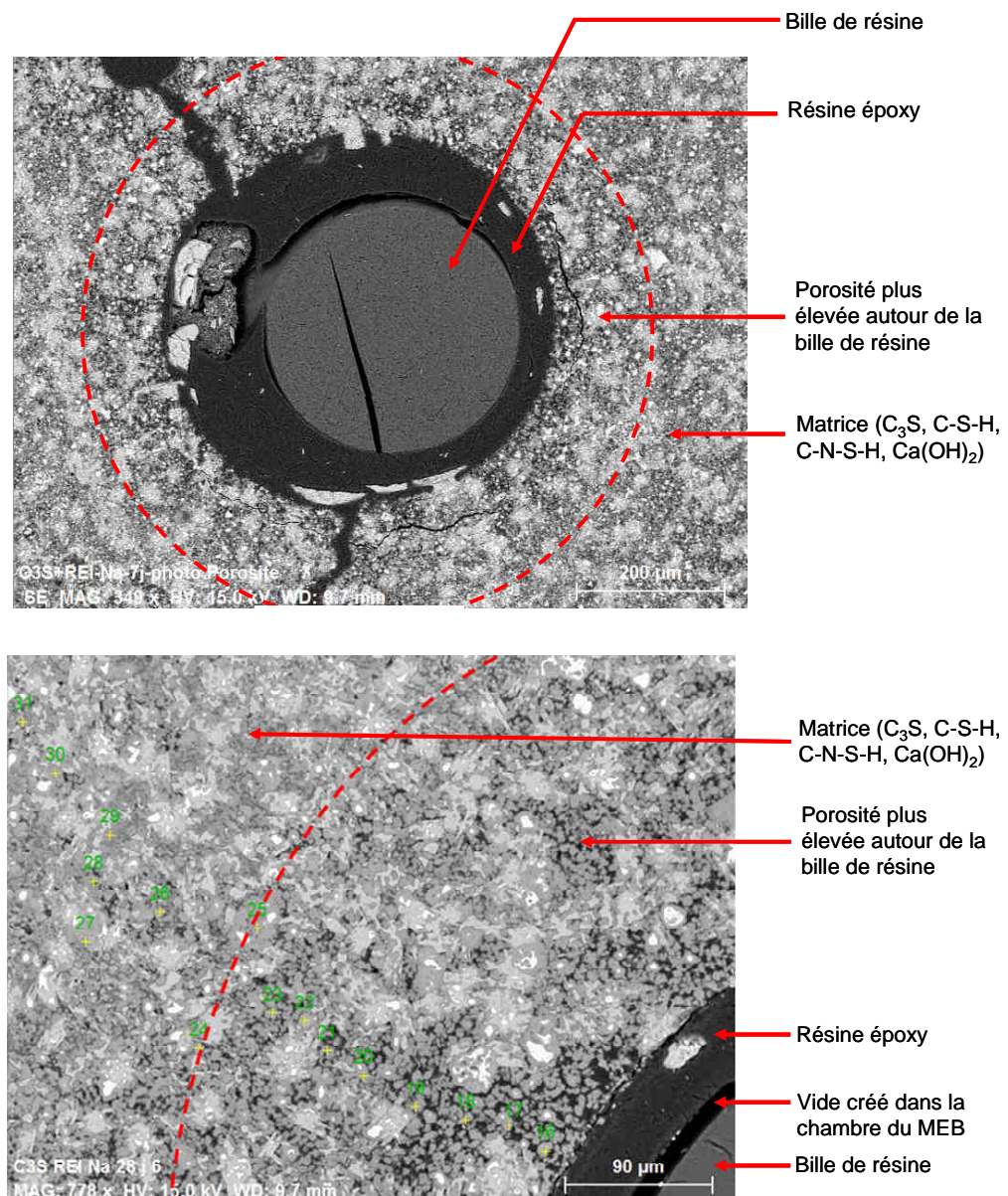


Figure 90 : Images BSE obtenues au MEB de pâtes de C₃S contenant des REI billes initialement sous forme Na⁺ à 7 jours (en haut) et 28 jours (en bas) d'hydratation – Mise en évidence d'une porosité plus importante autour des billes de REI.

Ce résultat est certainement dû à une quantité d'eau importante autour des résines, traduisant le fait que des flux d'eau doivent avoir lieu entre la résine et la matrice.

On observe également de la porosité connectée entre les billes de résines même après 7 jours d'hydratation (Figure 90 et Figure 91).

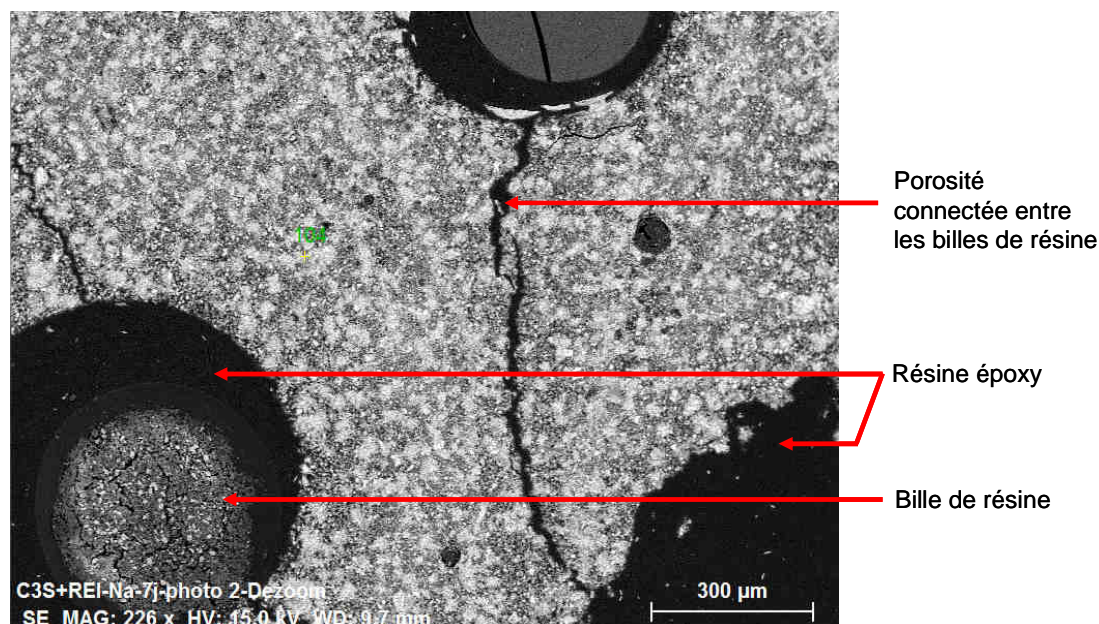


Figure 91 : Image BSE obtenue au MEB d'une pâte de C₃S contenant des résines billes initialement sous forme Na⁺ à 7 jours d'hydratation – Mise en évidence d'une porosité connectée entre les billes.

Bien que ces observations ne soient que qualitatives, elles seront importantes pour la suite de la discussion.

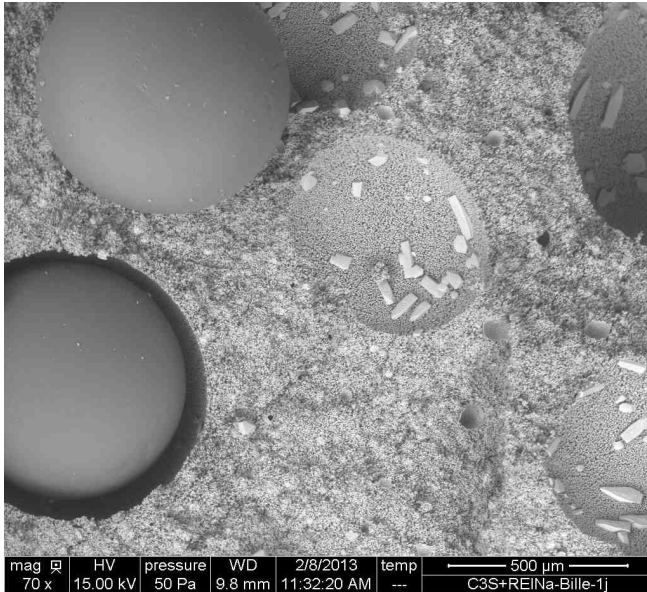
Notons que sur les photos MEB de la Figure 90, de la résine époxy se situe entre la bille de résine et la matrice. L'imprégnation des échantillons pour la préparation de sections polies se faisant sous vide primaire, les billes de résines se contractent et la porosité ainsi créée est comblée par la résine d'imprégnation. Par ailleurs, on observe un décollement de la résine époxy initialement au contact des billes de résines. Les observations étant réalisées au MEB en mode « high vacuum » sous vide secondaire, les résines se contractent dans la chambre du MEB, créant ainsi une porosité supplémentaire.

Des essais réalisés avec un MEB environnemental avec une pression proche de la pression atmosphérique sur des fractures de pâtes de CEM I contenant des résines permettent de montrer que la résine est en fait au contact de la matrice : lorsque la pression dans la chambre du MEB est diminuée, la contraction des résines est visualisée (Annexe 4).

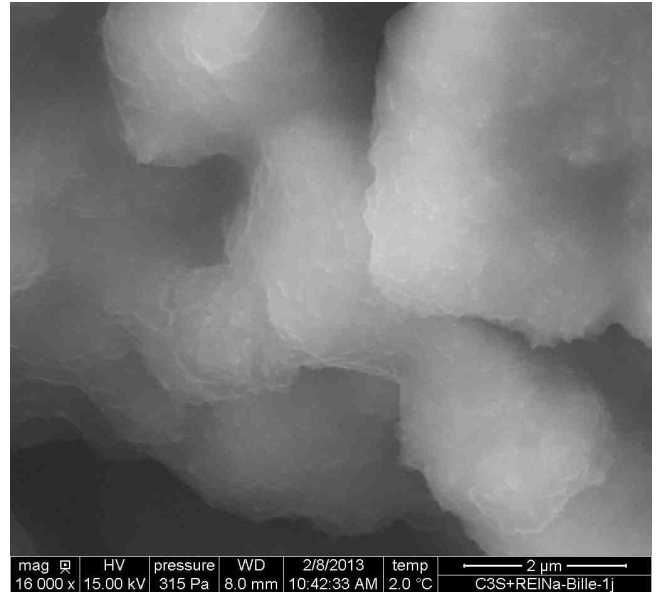
2.3.3.4 Quelle est la localisation et la morphologie des hydrates formés ?

Des observations ont également été effectuées sur des fractures de pâtes de C₃S contenant des REI billes sous forme Na⁺ après 24 h (Figure 92), 7 j (Figure 93), et 2 mois (Figure 94) d'hydratation.

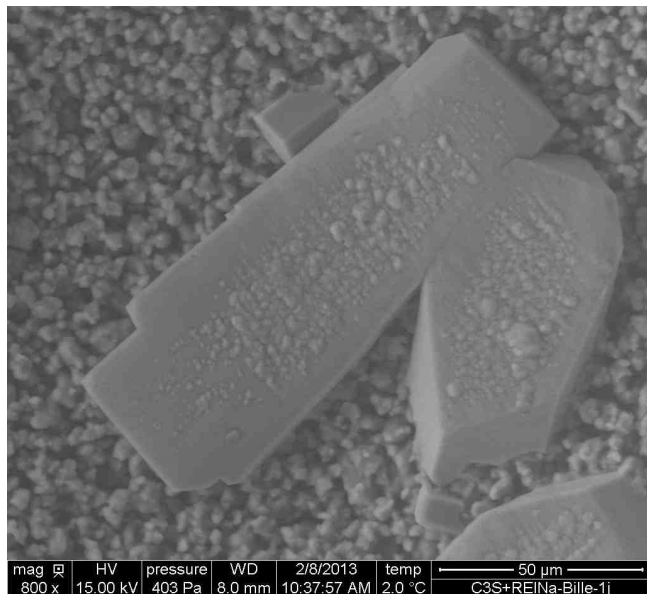
a)



b)



c)



d)

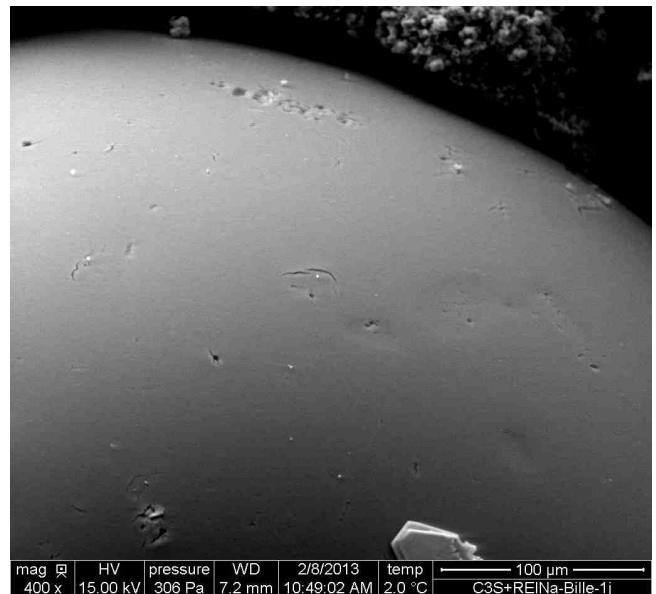


Figure 92 : Images MEB (électrons secondaires) sur des fractures de pâtes de C_3S contenant des REI billes initialement sous forme Na^+ à 24 heures d'hydratation (mode low vacuum), (a) vue d'ensemble de la matrice avec des billes de résines - on aperçoit des cristaux de portlandite dans les « cratères » où se situaient des billes de résine, (b) C-S-H, (c) cristaux de portlandite (de taille et formes variées), (d) bille de résine - on aperçoit un cristal de portlandite (en bas de l'image).

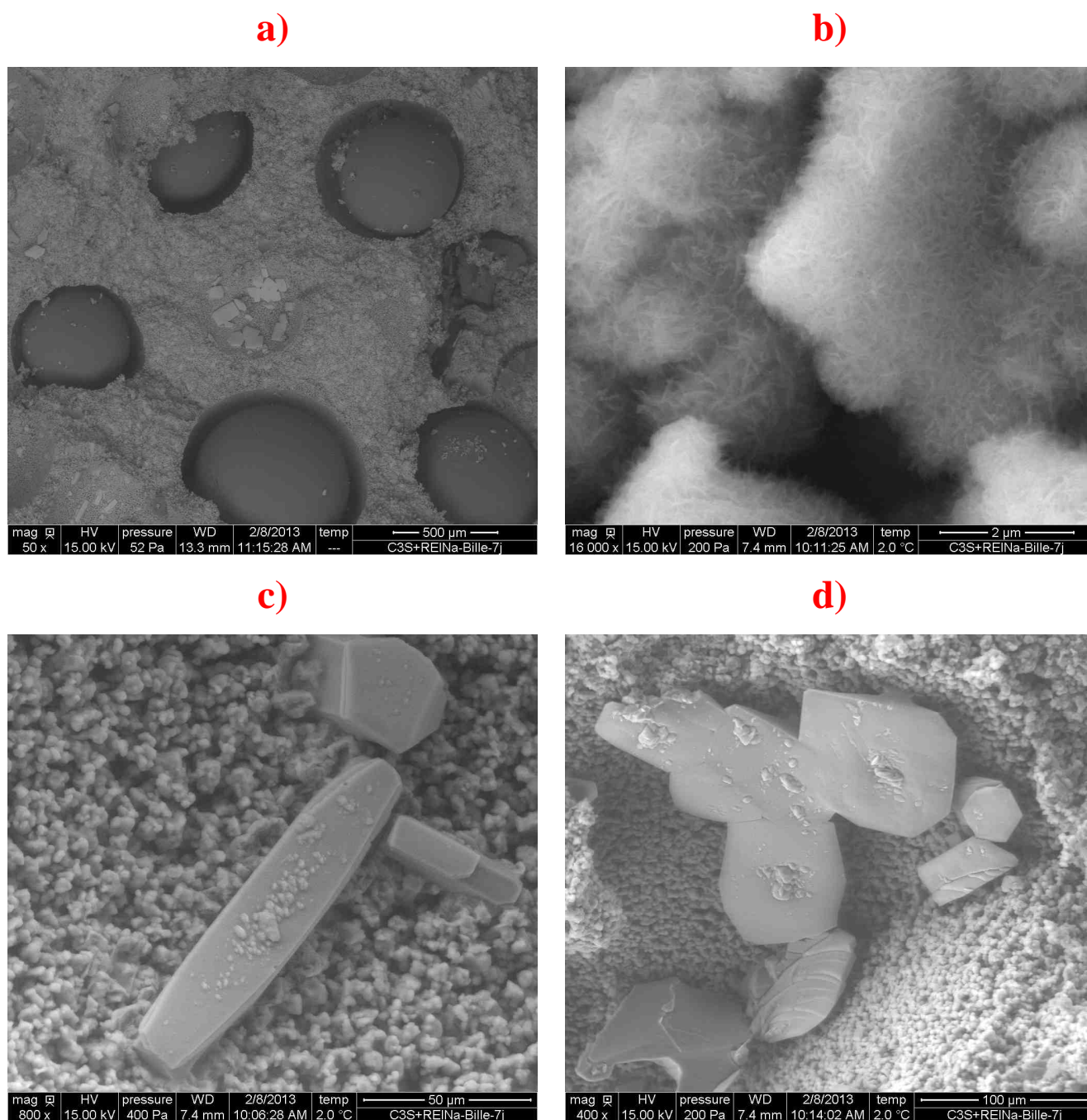


Figure 93 : Images MEB (électrons secondaires) sur des fractures de pâtes de C_3S contenant des REI billes initialement sous forme Na^+ à 7 jours d'hydratation (mode low vacuum), (a) vue d'ensemble de la matrice avec des billes de résines - on aperçoit des cristaux de portlandite dans les « cratères » où se situaient des billes de résine (en quantité plus importante qu'à 24h), (b) C-S-H, (c) et (d) cristaux de portlandite.

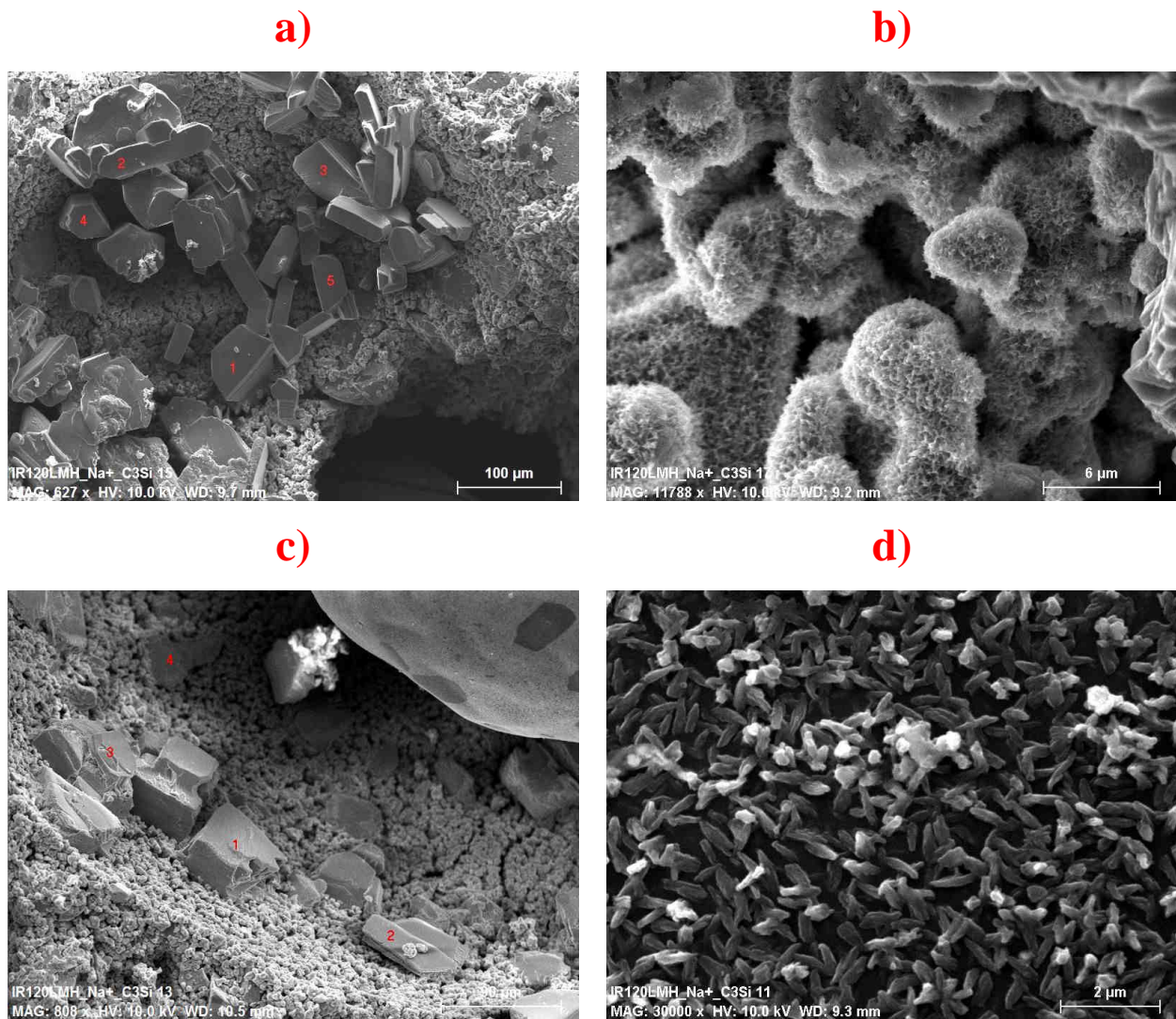


Figure 94 : Images MEB (électrons secondaires) sur des fractures de pâtes de C_3S contenant des REI billes initialement sous forme Na^+ à 2 mois d'hydratation (mode high vacuum), (a) vue d'un « cratère » où se situait une bille de résine dans lequel on aperçoit de nombreux cristaux de portlandite, (b) C-S-H, (c) zone entre la matrice et la bille de résine dans laquelle on observe des cristaux de portlandite. On observe également les empreintes laissées par la portlandite sur la résine (zones sombres). Les zones plus claires sur la résine sont des C-S-H, (d) C-S-H à la surface d'une bille de résine.

L'observation de fractures d'enrobés de résines montre que :

- des cristaux très massifs (taille pouvant atteindre la centaine de μm) de portlandite se forment à l'interface pâte/résine, de même que des C-S-H,
- les C-S-H observés dans la matrice ont une morphologie en nid d'abeille.

2.4. Modélisation thermodynamique de l'hydratation d'une pâte de C₃S contenant des résines sous forme sodium

Pour compléter l'étude de l'hydratation d'une pâte de C₃S contenant des résines sous forme Na⁺, des calculs thermodynamiques ont été effectués avec CHESS afin de prédire l'évolution de la composition des résines et de l'assemblage minéralogique au fur et à mesure que du C₃S se dissout. Pour cela, la base thermodynamique CEM_data_2007 (Matschei et al., 2007) a été choisie comme point de départ (données converties au formalisme de CHESS). Certaines données ont été modifiées ou complétées :

- une nouvelle espèce organique (REI) a été ajoutée, des sites d'échange ont été définis de la même façon que dans la partie 1 du chapitre 2,
- une réaction d'échange entre les ions Na⁺ fixés sur la résine et les ions Ca²⁺ libérés par dissolution du C₃S a été introduite. La constante de formation associée correspond à la valeur déterminée expérimentalement dans le chapitre 2 ($\log K = 1,99$).
- Un produit de solubilité arbitraire a été attribué au C₃S afin de permettre sa dissolution totale ($\log K = -100$ par exemple),
- une jennite incorporant du sodium a été définie. Plusieurs rapports Na/Ca ont été considérés (Na/Ca variable de 0 à 0,2). La constante de formation a en revanche été maintenue constante ($\log K = -29,30$ à 25°C),
- la consommation de l'eau par les réactions d'hydratation ne pouvant être gérée par CHESS, différentes teneurs en eau ont été testées.

2.4.1 Prévisions du calcul pour un volume d'eau donné ($V_{\text{eau}} = 25$ mL) et la précipitation de C-N-S-H avec un rapport Na/Ca de 0,1

La dissolution progressive de 212 mmol de C₃S dans une suspension contenant initialement 10 g de résines sèches et 25 mL d'eau a dans un premier temps été étudiée. Ces valeurs correspondent à la formulation utilisée lors de l'étude de l'hydratation d'une pâte de C₃S contenant des REI sous forme Na⁺ dans le paragraphe précédent en supposant que l'eau intragranulaire des résines (estimée à partir du taux d'humidité des résines) n'est pas disponible pour l'hydratation. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 95 en fonction de l'avancement de l'hydratation, c'est-à-dire de la fraction de C₃S ayant réagi.

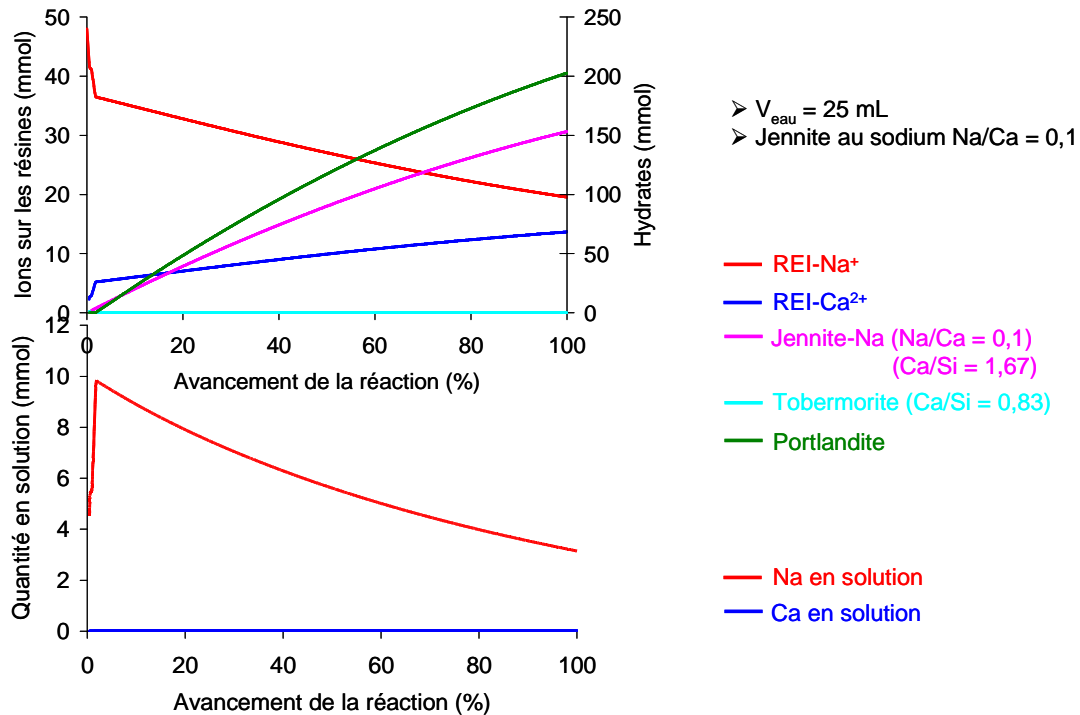


Figure 95 : Courbes obtenues après simulation d'un titrage d'une suspension de REI (10 g de REI sous forme Na^+ dans 25 mL d'eau) par du C_3S (jusqu'à 212 mmol).

Pour un volume d'eau donné (25 mL), le calcul prévoit :

- la diminution de la quantité en ions Na^+ sur les résines, et l'augmentation de celle en Ca^{2+} ,
- la libération d'environ 20 % d'ions sodium initialement fixés sur les résines (10 mmol d'ions Na^+ libérés sur les 48 mmol initialement fixés sur les résines) lorsqu'environ 2 % de C_3S est dissout, puis la diminution de la quantité d'ions Na^+ en solution,
- la précipitation transitoire de tobermorite (C-S-H de faible rapport C/S) lorsque le C_3S commence à se dissoudre. Pour des avancements supérieurs à 2 %, la tobermorite est remplacée par la jennite au sodium et la quantité d'ions sodium en solution diminue,
- la précipitation de portlandite pour un avancement supérieur à 1,86 %,
- une concentration de calcium en solution faible ($\sim 0,8 \text{ mmol/L}$),

Les valeurs expérimentales et calculées de la fraction molaire d'ions Na^+ libérée en solution sont représentées sur la Figure 96. Nous constatons que les valeurs se superposent quasiment. Cette simulation est par conséquent en relativement bonne adéquation avec les observations expérimentales.

La consommation de l'eau par les réactions d'hydratation ne pouvant être simulée par CHES, il convient d'effectuer la simulation pour différents volumes d'eau afin d'évaluer l'influence de ce paramètre sur les résultats.

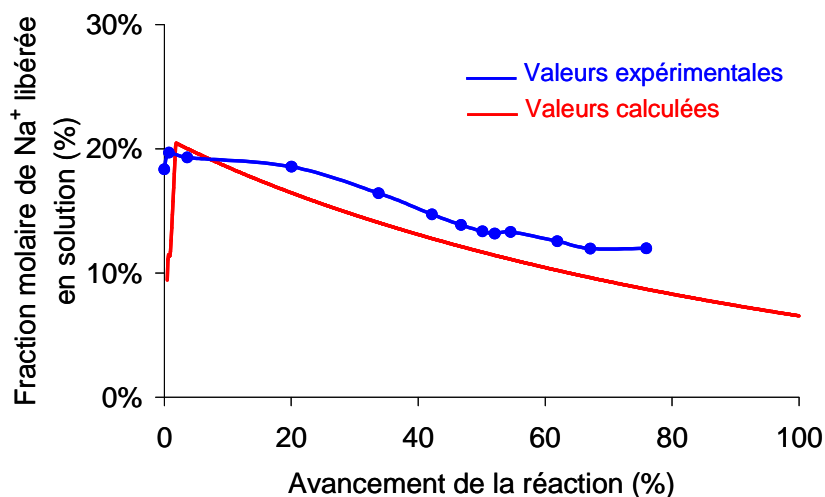


Figure 96 : Superposition des courbes expérimentale et simulée de la fraction molaire d'ions Na^+ libérée en solution (calculée par rapport à la quantité d'ions Na^+ fixés sur les REI).

2.4.2 Simulations pour des volumes d'eau variables

Afin de simuler la consommation de l'eau par les réactions d'hydratation, des simulations sont effectuées avec différentes teneurs en eau (100 mL, 25 mL, et 15 mL). La dernière valeur de 15 mL correspond à la quantité d'eau théorique résiduelle dans le système en supposant que tout le C_3S a réagi selon la réaction $5C_3S + 12H \rightarrow C_8S_5H_{10} + 7CH$, et que l'eau intragranulaire dans les résines reste constante. Le rapport Na/Ca dans la jennite est toujours fixé à 0,1. L'évolution de la quantité d'ions Na^+ en solution est représentée sur la Figure 97 pour chaque volume d'eau testé.

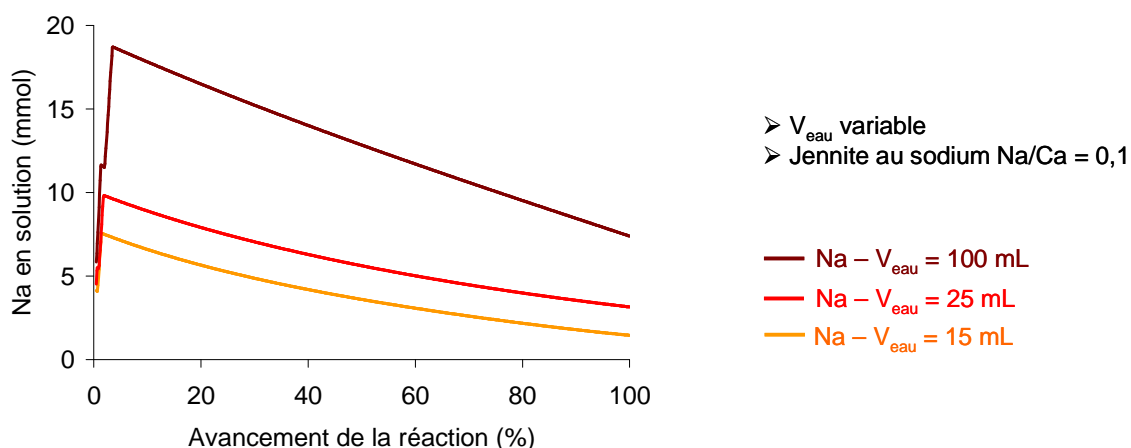


Figure 97 : Simulation de l'évolution de la quantité d'ions Na^+ en solution dans la solution au cours du titrage d'une suspension de REI sous forme Na^+ par du C_3S - Trois simulations sont effectuées avec différentes teneurs en eau et pour un rapport Na/Ca dans la jennite donné (0,1).

Pour un rapport Na/Ca donné dans la jennite, le calcul prévoit que, lorsque le volume d'eau diminue (c'est-à-dire lorsqu'on avance dans l'hydratation) :

- la quantité maximale de sodium relâchée en solution au début de l'hydratation diminue,
- la chute de la quantité de sodium en solution observée ultérieurement diminue,

2.4.3 Prévisions du calcul pour un volume d'eau donné ($V_{\text{eau}} = 25 \text{ mL}$) et des rapports Na/Ca variables

Les observations au microscope électronique à balayage ont permis de montrer que le rapport Na/Si des C-N-S-H formés diminue à mesure que l'hydratation progresse (partie 2 du chapitre 3). Pour simuler ce phénomène, plusieurs calculs ont été effectués avec CHESS en modifiant le rapport Na/Ca dans la base de données pour chaque simulation réalisée. L'évolution de la quantité d'ions Na^+ et Ca^{2+} fixés sur les résines au cours de la dissolution du C_3S dans une suspension de REI sous forme Na^+ est représentée sur la Figure 98. Ces simulations ont été effectuées pour un volume d'eau de 25 mL.

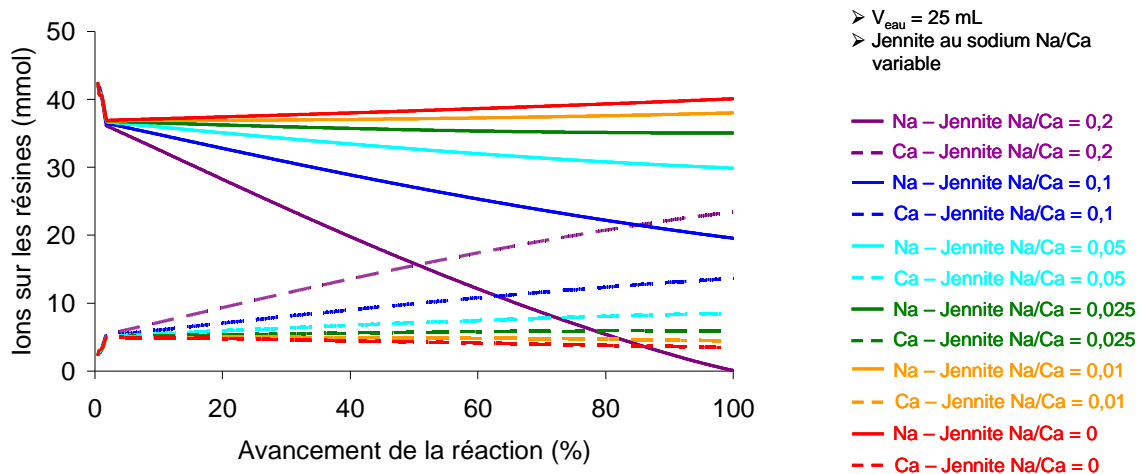


Figure 98 : Simulation de l'évolution de la quantité d'ions Na^+ et Ca^{2+} fixés sur les résines au cours du titrage d'une suspension de REI sous forme Na^+ par du C_3S . Six simulations sont effectuées en supposant différents rapports Na/Ca dans la jennite et un volume d'eau de 25 mL.

Pour un volume d'eau donné, le calcul prévoit une première phase, pour les avancements faibles, pendant laquelle du sodium est relâché en solution et du calcium est fixé par les résines. Cette phase, qui se produit avant la précipitation de jennite, est identique pour toutes les simulations.

Une seconde phase, fonction du rapport Na/Ca de la jennite précipitée, est ensuite observée.

- Pour un rapport Na/Ca $> 0,01$, la quantité de sodium relâchée par les résines (et à contrario la quantité de calcium fixée sur les résines) est d'autant plus grande que la jennite précipitée est riche en sodium. Pour un rapport Na/Ca de 0,2, l'épuisement des résines en sodium est même observé.
- Si la jennite est pauvre en sodium ($\text{Na/Ca} \leq 0,01$), une refixation du sodium sur les résines, associée à une libération de calcium est observée.

L'appauvrissement constant des résines en sodium observé expérimentalement est donc cohérent avec la précipitation de C-N-S-H incorporant une teneur significative de sodium.

En conclusion, la modélisation thermodynamique développée rend bien compte des résultats observés expérimentalement au cours de l'hydratation du C_3S en présence de REI sous forme Na^+ . L'appauvrissement constant des résines en sodium observé expérimentalement est donc cohérent avec la précipitation de C-S-H incorporant du sodium, dont le rapport Na/Si diminue à mesure que l'hydratation progresse.

En résumé

Cette partie a permis de montrer que l'introduction de résines sous forme Na^+ dans une pâte de C_3S a plusieurs conséquences sur son hydratation.

- L'hydratation est accélérée. Cette accélération résulte d'échanges ioniques entre les ions Na^+ initialement fixés sur les résines et les ions Ca^{2+} provenant de la dissolution du C_3S (ces échanges ont lieu jusqu'à 28 jours d'hydratation minimum). Cette accélération peut s'expliquer par la formation d'une plus grande quantité de germes de C-S-H dans les premiers instants de l'hydratation.
- Des C-S-H incorporant du sodium (C-N-S-H) se forment. Leur rapport Na/Si diminue à mesure que l'hydratation progresse (enrichissement en calcium des C-S-H). Ces C-N-S-H semblent être répartis de façon hétérogène dans la matrice.
- La quantité de portlandite formée semble ne pas être modifiée par la présence de résines.
- Des cristaux de portlandite massifs se forment à l'interface entre les billes de résine et la matrice.
- La porosité de la matrice est élevée autour des résines ce qui indique la présence d'une quantité d'eau importante à proximité des résines. Une porosité connectée entre les billes de résines est même observée jusqu'à l'échéance de 7 j.

3. DISCUSSION SUR L'ORIGINE DU GONFLEMENT

Maintenant que le gonflement des enrobés de C_3S contenant des résines sous forme Na^+ a été quantifié et que le déroulement de l'hydratation a été étudié de façon détaillée, il convient de s'intéresser à l'origine du gonflement de ces enrobés. Pour ce faire, le processus d'hydratation est divisé en deux parties. Pour chacune d'elles, le lien est effectué entre l'étude de l'hydratation et l'évolution dimensionnelle du matériau.

3.1. Mise en évidence d'une 1^{ère} phase (entre 0 et 2 h)

Nous avons pu dégager dans la partie précédente deux grandes phases lors de l'hydratation d'une pâte de C_3S contenant des résines sous forme sodium. Dans une première étape (entre 0 et 2 h), les phénomènes suivants sont mis en évidence :

- la libération de sodium initialement fixé sur les résines dans la solution interstitielle,
- la fixation de calcium provenant de la dissolution de C_3S sur les résines,
- des flux d'eau entre les résines et la matrice,
- l'accélération de l'hydratation.

Leurs conséquences sur les variations de volume des résines, sur la nature des hydrates formés, ainsi que sur la résistance du matériau sont détaillées dans les paragraphes qui suivent.

3.1.1 Conséquences de l'échange d'ions

Les résines s'appauvrissent en sodium et s'enrichissent en calcium, ce qui a pour conséquence de réduire leur volume. En effet, nous avons vu dans la partie 2 du chapitre 2, que le passage de la forme sodium à la forme calcium provoque une contraction des résines de 5,6 %. Cette valeur est vraie pour une pression osmotique donnée de la solution externe à la résine, et lorsque tous les sites des REI sont échangés. Or, ici, seulement 20 % des sites sont concernés par l'échange au cours des deux premières heures.

On peut alors estimer que suite à la fixation des ions calcium sur les résines entre 0 et 2 h, les résines pourraient se contracter de 1,16 % (20 % des 5,6 % de contraction) par rapport à leur volume initial (i.e. leur volume dans l'eau).

3.1.2 Conséquence de l'augmentation de la pression osmotique de la solution externe aux résines sur les déformations volumiques des REI

Nous avons vu dans le chapitre 2 que la taille des résines peut varier si la pression de la solution externe est modifiée. Il convient donc de calculer l'évolution de la pression osmotique dans la solution interstitielle au cours de l'hydratation. Pour cela, la pression osmotique a été calculée d'après la relation de Van't Hoff (Eq.1) présentée dans le chapitre 2

et rappelée ci-dessous, à partir des concentrations des ions présents en solution mesurées dans la partie précédente au cours des 10 premiers jours d'hydratation.

$$\pi = \phi RT \sum_i c_i \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec, π : pression osmotique de la solution (Pa)

ϕ : coefficient osmotique

R : constante des gaz parfaits (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)

T : température (K)

c_i : concentration de l'ion i dans la solution (mol.L⁻¹).

Le coefficient osmotique a été déterminé avec le logiciel PHREEQC (Plummer et al., 1988) en utilisant la base de données thermodynamiques de Pitzer.

L'évolution de la pression osmotique de la solution interstitielle au cours des 10 premiers jours d'hydratation d'une pâte de C₃S contenant des résines sous forme Na⁺ est représentée sur la Figure 99.

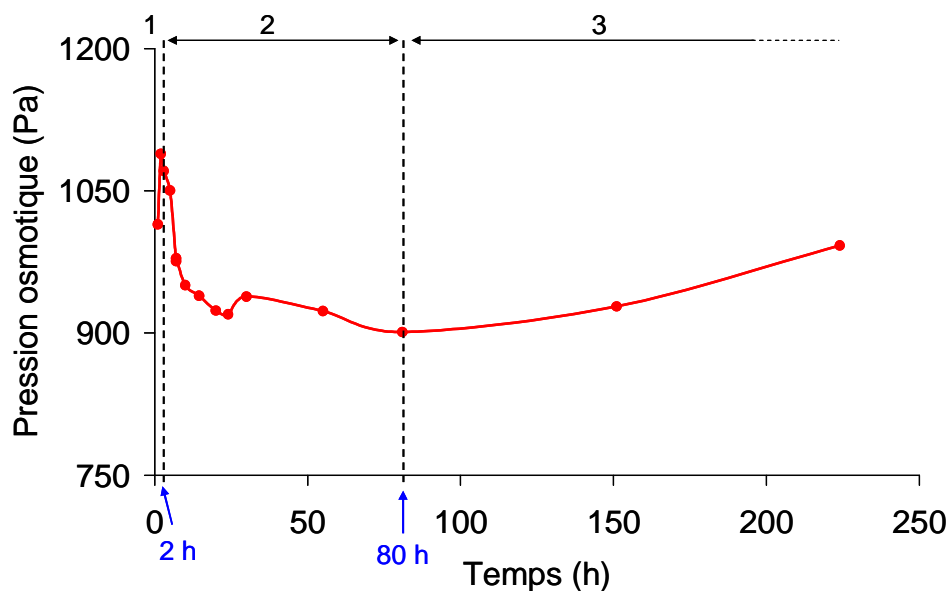


Figure 99 : Evolution de la pression osmotique de la solution interstitielle d'une pâte de C₃S contenant des résines sous forme Na⁺ au cours des 10 premiers jours d'hydratation.

On constate qu'entre 0 et 2 h, la pression osmotique de la solution interstitielle augmente de 1089 Pa. Or, d'après les résultats présentés dans le chapitre 2, les résines devraient se contracter. Nous avons en effet vu que les déformations volumiques diminuent linéairement avec l'augmentation de la pression osmotique de la solution externe. En revanche cette variation de volume dépend de la forme initiale des résines. Lorsque les résines sont initialement sous forme Na⁺ et K⁺, les déformations volumiques suivent la relation 2 (Eq. 2), et lorsque les résines sont sous forme Ca²⁺, il s'agit de la relation 3 (Eq. 3). Or ici, entre 0 et 2 h des échanges ioniques se produisent également avec les ions Ca²⁺ provenant de la dissolution du C₃S. En première approche, nous avons défini une relation unique, valable pour les faibles variations de pression osmotique, permettant d'estimer la variation de volume des

résines en fonction de la variation de pression osmotique quelle que soit leur forme ionique (Eq. 6).

$$y(\%) = -9,6x * 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

Avec, x : variation de pression osmotique dans la solution externe aux résines (en MPa),

y : variation volumique relative des résines (%).

$$y(\%) = -5,0x * 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

$$y(\%) = -7,3x * 100 \quad (\text{Eq. 6})$$

Par conséquent, suite à l'augmentation de la pression osmotique dans la solution interstitielle de 1089 Pa entre 0 et 2 h, les résines devraient se contracter de 0,79 % par rapport à leur volume initial (i.e. leur volume dans l'eau).

Cette contraction n'est pas gênante d'un point de vue macroscopique puisque, pendant cette période, le matériau n'est pas encore consolidé, et peut donc se déformer.

3.1.3 Conséquences sur les déformations volumiques du matériau

Les mesures des déformations libres des pâtes de C_3S contenant des résines broyées sous forme Na^+ avec le cône laser (§ 1.2 du chapitre 3) ont montré qu'au cours des deux premières heures, l'enrobé se contracte de 0,93 %. Or nous venons de voir que pendant cette période, chaque résine pourrait se contracter de 0,79 % suite à la variation de pression osmotique dans la solution interstitielle, et de 1,16 % suite au passage sous forme calcium de 20 % des sites d'échange des résines.

En faisant les hypothèses suivantes :

- les déformations volumiques sont additives et donc la contraction globale des résines est de 1,95 %,
- la contraction de la pâte est négligée,
- le taux d'incorporation volumique des résines humides est de 35 %,

l'enrobé de résines devrait se contracter de 0,68 %. Or, les mesures montrent que la pâte se contracte de 0,93 %. L'écart pourrait s'expliquer par un effet de tassement du matériau (expliqué dans la partie 1 du chapitre 3), qui pourrait accentuer cette contraction.

Remarque : L'hypothèse de l'additivité des déformations volumiques a été testée expérimentalement. Il a été montré que lorsqu'une bille de résine initialement sous forme Na^+ placée dans une solution de $NaNO_3$ à 0,6 mol/L est ensuite placée dans une solution de KNO_3 à 1,6 mol/L, la bille se contracte de $7,8 \% \pm 0,2 \%$. En considérant les déformations volumiques additives, les résines auraient dû se contracter de $8,4 \% \pm 0,2 \%$ (de $6,1 \% \pm 0,2 \%$ dû à l'échange ionique Na^+/K^+ et de $2,3 \% \pm 0,2 \%$ dû à l'augmentation de la pression osmotique de la solution externe de 3500 Pa). **Nous faisons donc l'approximation que les déformations volumiques sont additives.**

3.2. Mise en évidence d'une 2^{de} phase (à partir de 2 h)

3.2.1 Qu'est-ce qui pilote le passage à la deuxième phase ?

Le passage de la première à la deuxième phase de l'hydratation est piloté par la **précipitation massive d'hydrates**. En effet, comme le montre la Figure 100, la chute de la concentration de sodium en solution intervient au même moment que le second pic de flux de chaleur caractéristique de la dissolution massive du C_3S , et donc de la précipitation des hydrates.

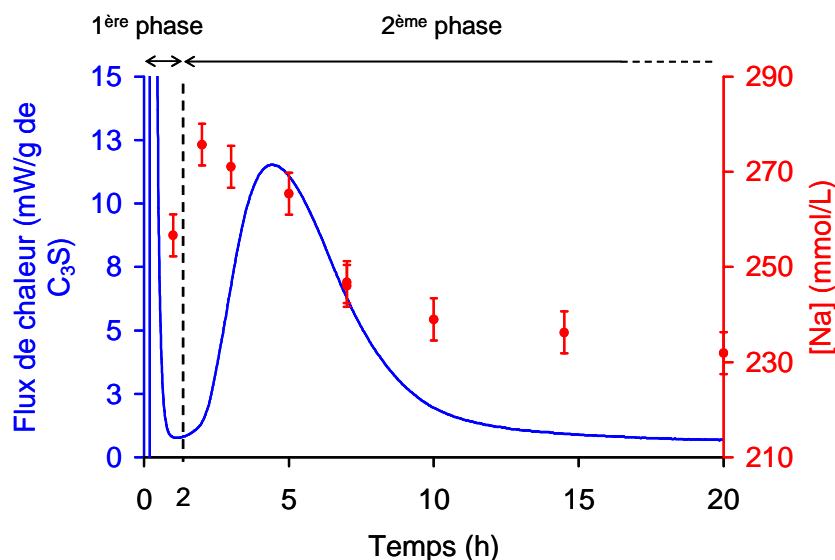


Figure 100 : Evolution du flux de chaleur dégagé au cours de l'hydratation d'une pâte de C_3S contenant des REI broyées sous forme Na^+ et de la concentration de sodium en solution – Mise en évidence de la corrélation entre précipitation massive de C-S-H et chute de $[Na^+]$ en solution.

Nous avons vu que l'accélération de l'hydratation s'accompagne de :

- la formation au jeune âge de C-S-H incorporant du sodium (C-N-S-H),
- la consommation d'une partie des ions sodium présents en solution,
- la précipitation localisée de gros cristaux de portlandite autour des résines.

Examinons dans la suite l'influence de ces trois processus sur les variations de volume des résines et les propriétés mécaniques de l'enrobé.

3.2.2 Conséquences possibles de l'incorporation de sodium au sein des C-S-H

Les analyses EDS réalisées sur les hydrates ont mis en évidence la précipitation au jeune âge de C-S-H fortement enrichis en sodium. Une étude bibliographique a été menée afin de faire le point sur la structure de ces hydrates substitués (cf. Encadré 1 dans le § 2.3.3.2 de ce chapitre) et sur leurs propriétés cohésives (cf. § 3.2.2.1 ci-dessous).

3.2.2.1 Cohésion des C-N-S-H

L'influence des alcalins sur la cohésion des C-S-H a fait l'objet de plusieurs travaux.

(Lesko, 2005) a montré par microscopie à force atomique que la cohésion des feuillets des C-S-H, normalement assurée par le calcium dans des C-S-H purs (forces d'attraction entre les

feuillets), est modifiée en présence de sodium. **Si le système est attractif en présence de calcium, il devient répulsif en présence de sodium.** Ces résultats avaient d'ailleurs été mis en évidence quelques années auparavant par (Van Damme et al., 1998) et (Delville et al., 1997), par modélisation Monte Carlo. Ces auteurs ont en effet montré que des fluctuations très importantes ont lieu dans les profils ioniques entre deux surfaces chargées baignant dans une solution d'ions calcium, conduisant à un bilan final des forces fortement attractif. Au contraire, lorsque l'ion interfoliaire est monovalent, le bilan des forces reste toujours répulsif.

3.2.2.2 Conséquences sur les propriétés mécaniques du matériau final

Ces modifications de cohésion des C-S-H en présence de sodium peuvent avoir des conséquences sur les propriétés mécaniques des matériaux.

(Le Saout et al., 2006) ont montré que la résistance mécanique des matériaux à base de laitier activé par l'hydroxyde de sodium, pour lesquels la précipitation de C-N-S-H est observée, est inférieure à celle des matériaux à base de laitier activés par du $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, pour lesquels aucune précipitation de C-N-S-H n'est observée.

Par ailleurs, ces mêmes auteurs ont montré que la porosité de la matrice constituée d'un mélange de C-S-H et de C-N-S-H est plus hétérogène et plus importante que celle d'une matrice composée uniquement de C-S-H.

Par conséquent, l'incorporation de sodium au sein des C-S-H pourrait fragiliser la matrice et amoindrir ainsi la résistance mécanique du matériau.

3.2.3 Conséquence de l'accélération de l'hydratation sur la prise du matériau

Les mesures du flux de chaleur dégagé au cours de l'hydratation du C_3S ont permis de montrer que l'hydratation est accélérée en présence de résines. Cette accélération fait suite aux échanges ioniques entre les ions Na^+ initialement fixés sur les résines et les ions Ca^{2+} provenant de la dissolution du C_3S . Cette accélération est due à la formation d'une plus grande quantité de germes de C-S-H aux premiers instants de l'hydratation.

Ainsi, la vitesse accélérée de l'hydratation avance la prise du matériau et pourrait rendre la matrice vulnérable aux changements de volume des résines se prolongeant après prise.

3.2.4 Conséquences possibles de l'auréole de transition pâte/résine sur la résistance de la matrice

L'observation de fractures de pâtes de C_3S contenant des REI sous forme Na^+ a permis de mettre en évidence la structure très hétérogène du matériau. Une auréole de transition est observée entre les grains de résines et la matrice. Elle est caractérisée par :

- une forte porosité,
- la présence de cristaux massifs de portlandite (taille pouvant atteindre la centaine de μm).

L'augmentation de porosité pourrait résulter du **relâchement d'eau par les résines** dans les premiers stades de l'hydratation, conduisant à une augmentation locale du rapport E/C au voisinage des résines. Par ailleurs, il existe un flux de calcium de la solution interstitielle vers la résine pouvant conduire à un enrichissement en ions Ca²⁺ à proximité de la résine, et à la précipitation privilégiée de portlandite dans cette zone.

La précipitation localisée de cristaux de portlandite de tailles et de formes variées pourrait fragiliser la matrice. Des études ont en effet montré que dans des bétons à base de ciment Portland, dans la zone interfaciale entre un granulat non poreux et la matrice cimentaire, appelée auréole de transition, la texture de la pâte est moins dense que loin du granulat et la concentration en portlandite y est plus importante (Farran, 1956), (Ollivier, 1981). Les cristaux ont tendance à croître selon l'axe |001| perpendiculaire à l'interface. Or ce plan (001) est un plan de clivage des cristaux de portlandite, ce qui facilite la propagation des fissures à travers ces cristaux parallèlement à la surface du granulat. Ainsi, cette orientation cristalline est un des facteurs qui font de l'auréole de transition une zone de moindre résistance.

De plus, la précipitation massive de ces gros cristaux de portlandite dans la porosité de l'auréole de transition pourrait contribuer à **écarter les microfissures et augmenter ainsi le volume apparent du matériau.**

Par conséquent, on peut supposer que la précipitation localisée de cristaux massifs de portlandite à l'interface pâte/résine et l'augmentation de porosité au voisinage des résines sont des facteurs supplémentaires participant à la fragilisation de l'enrobé final.

3.2.5 Conséquences de la diminution de la pression osmotique de la solution interstitielle et de l'échange d'ions sur les déformations volumiques des résines

La consommation des ions sodium pour former les C-N-S-H dans la deuxième étape de l'hydratation a pour conséquence de diminuer la concentration de sodium dans la solution interstitielle, et donc sa pression osmotique (Figure 99), ce qui pourrait avoir des répercussions sur le volume des résines.

Entre 2 h et 80 h, la pression osmotique dans la solution interstitielle diminue de 190 Pa, ce qui devrait générer un gonflement des résines de l'ordre de 0,14 % par rapport à leur volume à 2 h d'après Eq. 6.

Notons cependant que l'expansion réelle des résines est probablement inférieure à cette valeur car pendant cette deuxième période, l'enrichissement des résines en calcium se poursuit, ce qui va dans le sens d'une contraction des résines. Par ailleurs, après 80 h, la pression osmotique de la solution ré-augmente, ce qui va également dans le sens d'une contraction des résines.

En conclusion, dans cette seconde étape, les résines peuvent présenter transitoirement un gonflement, mais son amplitude reste faible. Il peut participer à l'endommagement de la matrice qui est déjà certainement fragilisée par d'autres facteurs évoqués précédemment :

- la formation de C-N-S-H (moins cohésifs que les C-S-H habituels),
- la porosité importante autour des résines,
- la cristallisation massive et localisée de gros cristaux de portlandite de tailles et de formes variées entre les résines et la matrice.

3.2.6 Conséquences sur les déformations volumiques du matériau

Afin de faciliter la discussion, les mesures des déformations libres des pâtes de C_3S contenant des résines broyées sous forme Na^+ avec le cône laser (§ 1.1 du chapitre 3) sont à nouveau présentées sur la Figure 101.

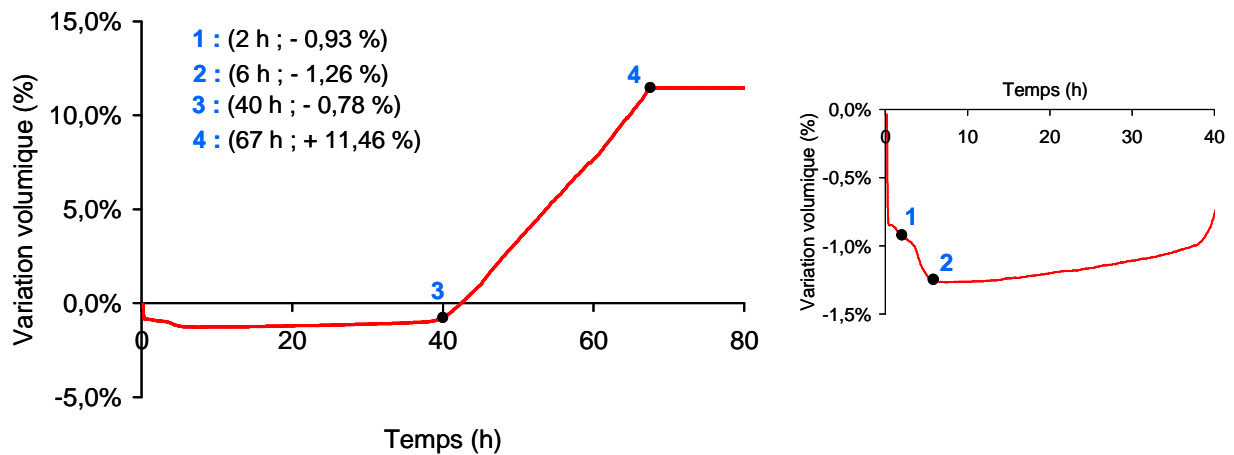


Figure 101 : (gauche) : Suivi des variations volumiques non empêchées d'une pâte de C_3S contenant des REI sous forme Na^+ - (droite) : zoom sur les premières échéances de mesure - Mesures en %.

Nous avons vu dans le paragraphe 3.2.5 qu'entre 2 h et 80 h, chaque résine dans l'enrobé pourrait gonfler de 0,14 % (par rapport à leur volume à 2 h) suite à la diminution de la pression osmotique dans la solution pendant cette période.

En réalisant les mêmes hypothèses que celles énoncées précédemment (§ 3.1.3 de cette partie), l'enrobé de résines devrait gonfler de 0,05 % entre 2 h et 80 h (par rapport à son volume à 2 h), or les mesures faites ne permettent pas de confirmer cette valeur. En effet, la contraction initiale de l'enrobé se poursuit entre 2 h et 6 h (contraction de 0,33 % par rapport à son volume à 2 h), puis la pâte gonfle de 0,49 % entre 6 h et 40 (par rapport à son volume à 6 h), et pour finir, l'enrobé gonfle de 12,34 % entre 40 h et 80 h.

Cette observation peut néanmoins être expliquée par le fait que le gonflement global de l'enrobé résulte de la création de nombreuses fissures contribuant à l'augmentation de volume.

Par ailleurs, au delà de 80 h, les résines devraient se contracter, or les mesures des pressions de gonflement engendrées par un enrobé de résines (§ 1.3 de cette partie) ont mis en évidence un gonflement de l'enrobé qui se prolonge sur plusieurs semaines. Les résultats présentés dans le chapitre suivant permettront de mieux comprendre ce phénomène.

3.3. Conclusions

L'étude de l'hydratation au jeune âge et des déformations volumiques d'un système simplifié constitué d'une pâte de C₃S incorporant des résines initialement sous forme sodium permet de donner des indications sur l'origine du gonflement de certains enrobés de résines.

Contrairement aux idées souvent avancées dans la littérature sans justification expérimentale, la variation du volume des résines ne peut expliquer à elle seule la variation de volume de l'enrobé. Un ensemble de processus, conséquences directes ou indirectes d'échanges ioniques entre les résines initialement sous forme Na⁺ et les ions Ca²⁺ provenant de la dissolution du C₃S, contribue à fragiliser la matrice cimentaire.

- Le relâchement partiel du sodium par les résines contribue à la précipitation de C-S-H fortement enrichis au sodium au jeune âge. Ces hydrates sont connus pour être moins cohésifs que les C-S-H et peuvent même être répulsifs dans certains cas.
- L'existence de flux d'eau et d'ions calcium en provenance ou en direction des résines génère une microstructure très hétérogène. L'auréole de transition pâte/résine est fragilisée par une forte porosité et la précipitation localisée de gros cristaux de portlandite facilement clivables. Cette précipitation de gros cristaux de portlandite pourrait contribuer à augmenter l'ouverture des fissures et accroître ainsi le volume apparent du matériau.
- L'hydratation du C₃S est accélérée par suite de la formation d'une plus grande quantité de germes de C-S-H dans les premiers instants de l'hydratation. La période avant prise pendant laquelle le matériau est plastique et peut accommoder des déformations volumiques est réduite.
- Après une période de contraction dans les premiers stades de l'hydratation causée par l'échange ionique $2\text{Na}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+}$ et par une augmentation de la pression osmotique de la solution interstitielle, les résines subissent transitoirement une phase d'expansion. Celle-ci résulte d'une diminution de la pression osmotique de la solution suite à l'incorporation de sodium dans les C-S-H, mais reste de faible amplitude.

Au terme de ce chapitre, plusieurs questions restent donc en suspens :

- Pourquoi le gonflement se prolonge-t-il sur plusieurs semaines ?
- Pourquoi certains enrobés à base de CEM I contenant des résines gonflent-ils, alors qu'aucun gonflement n'est observé pour les enrobés à base de CEM III/C ?

CHAPITRE IV : INFLUENCE DES RESINES SUR L'HYDRATATION DES CIMENTES CEM I ET CEMIII/C

SOMMAIRE

1. Etude de l'influence de REI sous forme Na^+ sur l'hydratation du ciment CEM I
 2. Etude de l'influence de la forme ionique des REI sur l'hydratation du ciment CEM I
 3. Etude de l'influence de REI sous forme Na^+ sur l'hydratation du CEM III/C
-

Ce quatrième et dernier chapitre aborde l'étude de **systèmes plus complexes** constitués de **pâtes de ciment incorporant des résines sous différentes formes ioniques**.

La stabilité dimensionnelle et l'hydratation d'un enrobé à base de ciment Portland de type CEM I contenant des résines sous forme sodium sont d'abord étudiées dans la première partie. L'origine du gonflement des enrobés de résines qui se prolonge pendant plusieurs semaines après le gâchage y est discutée.

Puis, dans la deuxième partie, la nature de l'ion fixé sur les résines est modifiée. La stabilité dimensionnelle et l'hydratation d'un enrobé à base de ciment CEM I incorporant des résines sous forme calcium sont étudiées.

Enfin, dans la dernière partie, le liant est modifié. L'hydratation d'un enrobé à base de ciment contenant une forte teneur en laitier (CEM III/C) incorporant des résines sous forme sodium est étudiée pour tenter d'expliquer pourquoi les enrobés de REI à base de ciment CEM III/C ne présentent aucun gonflement, contrairement à ceux à base de ciment CEM I.

Objectifs :

- Définir quelles sont les modifications induites par la complexification de la composition du liant (passage du C_3S au CEM I) sur les variations dimensionnelles des enrobés incorporant des résines sous forme Na^+ et sur leur hydratation.
- Discuter de l'origine du gonflement des enrobés de résines, qui se prolonge pendant plusieurs semaines après le gâchage.
- Etudier l'influence des ions initialement fixés sur les résines (Na^+ et Ca^{2+}) sur les pressions générées par les enrobés à base de CEM I en milieu contraint ainsi que sur leur hydratation.
- Etudier l'influence des résines sous forme Na^+ sur les pressions générées par les enrobés à base de CEM III/C ainsi que sur leur hydratation, et discuter des différences observées par rapport aux enrobés à base de CEM I.

1. ETUDE DE L'INFLUENCE DE REI SOUS FORME Na^+ SUR L'HYDRATATION DU CIMENT CEM I

Cette partie aborde l'étude des enrobés de résines sous forme Na^+ préparés à partir de ciment Portland CEM I. Dans un premier temps, l'influence des résines sur la stabilité au jeune âge des enrobés est déterminée à partir de mesures de déformations libres ou de pressions générées lorsque les déformations sont empêchées. Les perturbations de l'hydratation du ciment générées par les résines sont ensuite décrites. Les résultats obtenus sont comparés à ceux présentés antérieurement pour des enrobés de C_3S afin de répondre à la question suivante :

quelles sont les modifications induites par la complexification de la composition du liant (passage du C_3S au CEM I) ?

Pour finir, l'origine du gonflement des enrobés de résines, qui se prolonge pendant plusieurs semaines après le gâchage, est discutée.

1.1. Matériaux étudiés

Dans cette partie, deux matériaux à base de CEM I sont étudiés : le premier contient des résines sous forme Na^+ (Tableau 29), et le second est une pâte de CEM I sans résines (Tableau 30). Ils ont approximativement le même rapport E/C effectif (calculé à partir de l'eau effectivement disponible pour l'hydratation – Annexe 1.1).

Tableau 29 : Formulations associées aux pâtes de CEM I contenant des résines (quelle que soit leur forme ionique et leur granularité).

	Densité	Masse pour 100g d'enrobé (g)	Volume pour 100g d'enrobé (cm^3)	E/C « total »*	E/C « effectif »**
CEM I	3,09	50,95	16,49	0,75	0,50
Eau	1	38,38	38,38		
Résines sèches	1,09	10,67	9,79		

*E/C « total » comprend l'eau contenue dans les résines et l'eau complémentaire à ajouter. **E/C « effectif » ne comprend pas l'eau contenue dans les résines (calculée en supposant un extrait sec de 45 %).

Tableau 30 : Formulation associée aux pâtes de CEM I témoin.

	Densité	Masse pour 100g d'enrobé (g)	Volume pour 100g d'enrobé (cm^3)	E/C
CEM I	3,09	66,79	21,61	0,50
Eau	1	33,21	33,21	

Le ciment CEM I utilisé dans cette étude est de type CEM I 52,5N, fourni par la société Calcia et fabriqué à l'usine de Couvrot.

Les proportions massiques de ses constituants sont répertoriées dans le Tableau 31, les compositions chimiques élémentaires déterminées par fluorescence X sont consignées dans le Tableau 32, et les phases principales du clinker quantifiées par analyse Rietveld sont regroupées dans le Tableau 33.

Il est à noter que la proportion de C_3A dans le clinker (11 %) est légèrement plus élevée que celle de la plupart des clinkers de type Portland dont la teneur est généralement comprise entre 8 et 10 %.

Tableau 31 : Constituants du ciment CEM I - valeurs données par le cimentier Calcia.

	Clinker	Gypse
CEM I	94	6

Tableau 32 : Composition chimique du CEM I déterminée par fluorescence X (en pourcentage massique).

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	MnO
Concentration massique d'oxyde (%)	64,44	20,42	5,21	2,33	3,68	1,14	0,89	1,07	0,04

Tableau 33 : Composition (% massique) du clinker commun aux ciments CEM I et CEM III/C (valeurs données par le cimentier Calcia) utilisés dans la thèse.

C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
66	13	11	7

Pour notre problématique de conditionnement de résines cationiques, le CEM I se distingue du C_3S par la présence :

- de sources de calcium supplémentaires (C_2S , C_3A , C_4AF et gypse),
- de cations alcalins (Na^+ et K^+).

1.2. Etude de la stabilité des enrobés de résines

1.2.1 Suivi des déformations libres des enrobés de REI

Les déformations libres des enrobés de résines ont été suivies avec le dispositif télémétrique par laser décrit dans le chapitre précédent. La Figure 102 présente les variations volumiques des pâtes de CEM I contenant ou non des résines sous forme Na^+ , ainsi que celles de pâte de C_3S avec résines. Il est à noter que l'origine des courbes correspond au temps de début de prise Vicat des matériaux de façon à s'affranchir des phénomènes de tassement éventuels au très jeune âge. Dans le cas de l'enrobé à base de C_3S , le temps de début de prise a été estimé à 1,5h par sondage manuel, et celui des enrobés à base de CEM I a été mesuré (cf. paragraphe 1.3.1 de ce chapitre).

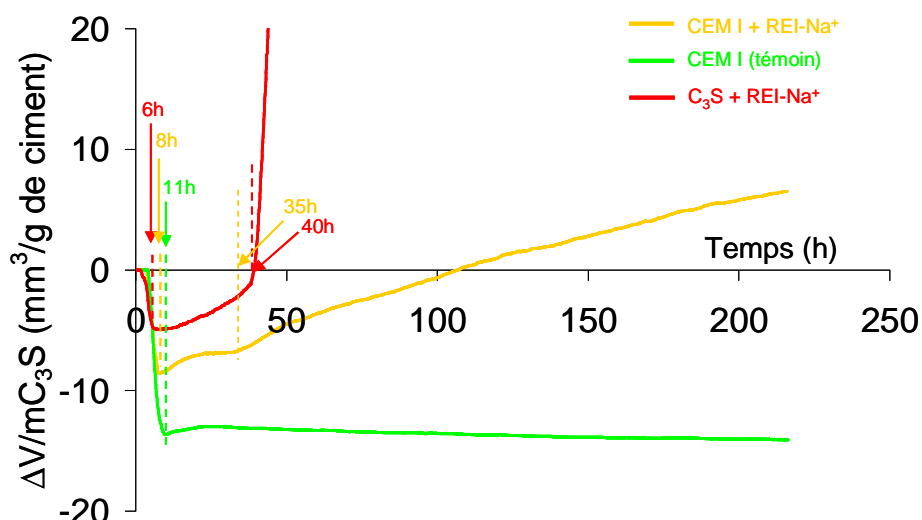


Figure 102 : Suivi des déformations volumiques non empêchées d'une pâte de CEM I contenant (courbe jaune) ou non (courbe verte) des REI broyées sous forme Na^+ , et d'une pâte de C_3S contenant des REI broyées sous forme Na^+ (courbe rouge).

Concernant l'enrobé de CEM I contenant des résines sous forme Na^+ , plusieurs points peuvent être soulignés.

- Entre 0 et 8 h, il apparaît une première phase de contraction. Notons que l'amplitude totale de la contraction ne peut être déterminée car celle-ci démarre avant le début de prise.
- Entre 8 h et 35 h, un gonflement de faible amplitude est détecté : le volume de la pâte augmente d'environ $1,78 \text{ mm}^3/\text{g}$ de ciment. Ce gonflement intervient :
 - 2 h après celui de la pâte de C_3S contenant des REI sous forme Na^+ , et il est environ deux fois moins important ($1,78 \text{ mm}^3/\text{g}$ de ciment contre $3,7 \text{ mm}^3/\text{g}$ de C_3S) ;
 - 3 h avant l'arrêt de la contraction de la pâte de CEM I.
- A partir de 35 h, le volume apparent de la pâte augmente plus rapidement et de façon plus significative ($13,2 \text{ mm}^3/\text{g}$ de ciment entre 35 h et la fin de la mesure à 215 h). Ce gonflement intervient quasiment au même moment ($\sim 40 \text{ h}$) que celui enregistré pour la pâte de C_3S contenant des résines sous forme Na^+ , mais il est environ 50 fois plus faible ($3,05 \text{ mm}^3/\text{g}$ de ciment entre 40 h et 70 h pour l'enrobé à base de CEM I contre $168,5 \text{ mm}^3/\text{g}$ de C_3S sur la même période pour l'enrobé à base de C_3S). Le volume de la pâte témoin à base de CEM I reste au contraire stable.

1.2.2 Acquisition des pressions de gonflement à déformations empêchées des enrobés de REI

De la même façon que pour l'étude des enrobés à base de C_3S , les pressions générées par les enrobés de CEM I contenant des résines sous forme Na^+ ont été mesurées. Pour cela, la cellule de gonflement décrite dans le chapitre 3 a été utilisée.

Les pressions générées par les différents matériaux étudiés sont présentées sur la Figure 103.

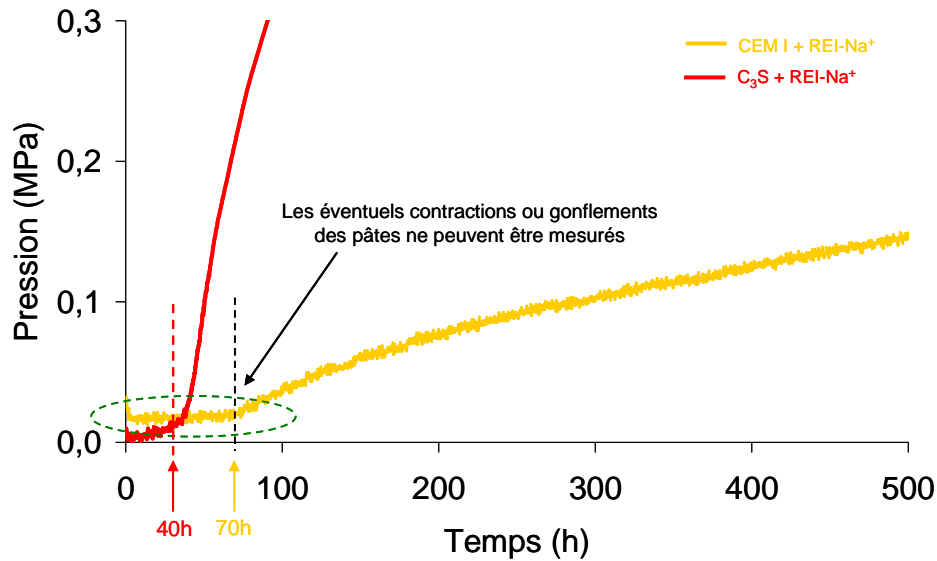


Figure 103 : Suivi des pressions de gonflement exercées par des pâtes de CEM I (courbe jaune) et C₃S (courbe rouge) contenant des REI broyées sous forme Na⁺.

L'augmentation de pression en milieu contraint débute à l'échéance de 70 h alors que les mesures au cône présentées dans le paragraphe précédent ont montré une expansion dès l'échéance de 8 h. Cette contradiction apparente s'explique par le fait que, dans la cellule oedométrique, aucune pression initiale n'a été appliquée sur l'échantillon. Celui-ci subissant initialement un retrait, la mesure de pression de gonflement ne peut débuter que lorsque la phase d'expansion a déjà commencé et que le gonflement du matériau est suffisant pour compenser le retrait initial.

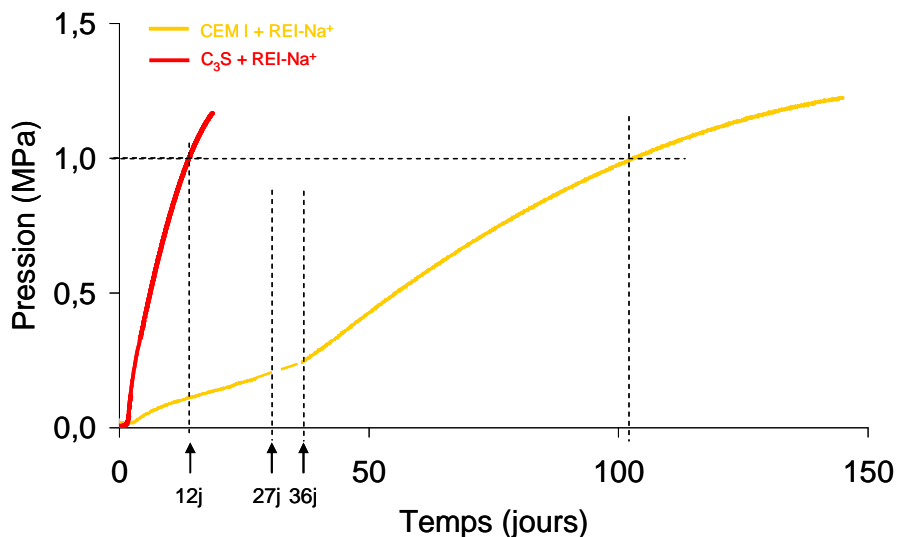


Figure 104 : Suivi des pressions de gonflement exercées par des pâtes de CEM I (courbe jaune) ou C₃S (courbe rouge) contenant des REI broyées sous forme Na⁺.

On retrouve dans cette étude le fait que le gonflement de l'enrobé à base de C₃S est plus rapide que celui à base de CEM I. Dans le premier cas, la pression mesurée dépasse 1 MPa après 12 jours, alors que dans le second cas, cette valeur est atteinte après 100 jours environ (Figure 104).

Notons également que l'augmentation de la pression pour l'enrobé de CEM I contenant les résines s'accélère après 36 jours.

En résumé, trois phases de gonflement ont été mises en évidence dans cette étude :

- deux premières phases, indiquées par les mesures au cône laser : une première, entre 8 h et 35 h, au cours de laquelle la pâte gonfle très légèrement ($\sim 1,78 \text{ mm}^3/\text{g}$ de ciment), et une seconde, à partir de 35 h, au cours de laquelle la pâte gonfle plus rapidement et de manière plus significative ($\sim 13,2 \text{ mm}^3/\text{g}$ de C_3S),
- une troisième phase détectée à partir des mesures de pression, qui débute entre 27 et 36 jours après le gâchage et se prolonge sur les 150 j de l'étude.

Par ailleurs, le gonflement des enrobés de CEM I contenant des résines sous forme Na^+ est plus lent que celui des enrobés de C_3S contenant les mêmes résines.

Afin de comprendre les causes des gonflements mesurés dans ce paragraphe, une étude de l'hydratation des pâtes de CEM I avec ou sans résines a été entreprise.

1.3. Cinétique d'hydratation

La cinétique d'hydratation des différentes pâtes a été suivie par microcalorimétrie isotherme de la même façon que dans le chapitre 3. La prise Vicat a également été déterminée dans cette partie.

1.3.1 Prise Vicat

La mesure du temps de prise Vicat est une méthode expérimentale normalisée (NF EN 196-3) qui permet de suivre l'évolution de la structuration de la pâte de ciment. Cette mesure est effectuée à l'aide d'un prisomètre Vicat automatique (Annexe 2.2).

Deux mesures ont été effectuées pour chaque formulation étudiée. Les moyennes des débuts et fins de prise mesurés pour les pâtes de CEM I contenant ou non des résines sous forme Na^+ sont répertoriées dans le Tableau 34.

Il apparaît que la présence de résines avance le début de prise de 30 min et la fin de prise de 3h environ. L'hydratation est donc accélérée en présence de résines, en accord avec les résultats du chapitre 3 relatifs au C_3S .

Tableau 34 : Temps de début et fin de prise Vicat mesurés pour les pâtes de CEM I contenant ou non des résines sous forme Na^+ ($\pm 0,25 \text{ h}$).

Composition des pâtes de ciment	Début de prise Vicat (h)	Fin de prise Vicat (h)
CEM I	4,0	11,3
CEM I + REI- Na^+	3,5	8,5

1.3.2 Evolution des flux de chaleur dégagés au cours de l'hydratation

La Figure 105 présente le flux de chaleur dégagé lors de l'hydratation d'une pâte de ciment CEM I avec (courbe jaune) ou sans (courbe verte) résines.

Il apparaît quatre pics successifs de flux de chaleur plus ou moins marqués pour les deux pâtes de ciment CEM I, contre seulement deux pour les pâtes de C_3S (contenant ou non des résines) (Damidot, 1990).

- Le premier pic, le plus intense, correspond au mouillage des grains, à la dissolution initiale des anhydres, à la précipitation des premiers hydrates, et aux frottements liés à la descente de la canne dans le calorimètre.
- Le deuxième pic est principalement lié à l'hydratation de l'alite (C_3S) du clinker.
- Le troisième pic correspond à l'épuisement du gypse qui entraîne la dissolution du C_3A résiduel pour précipiter les hydrates.
- Le quatrième pic est souvent attribué à la précipitation du monosulfoaluminate de calcium hydraté (Scrivener, 1984).

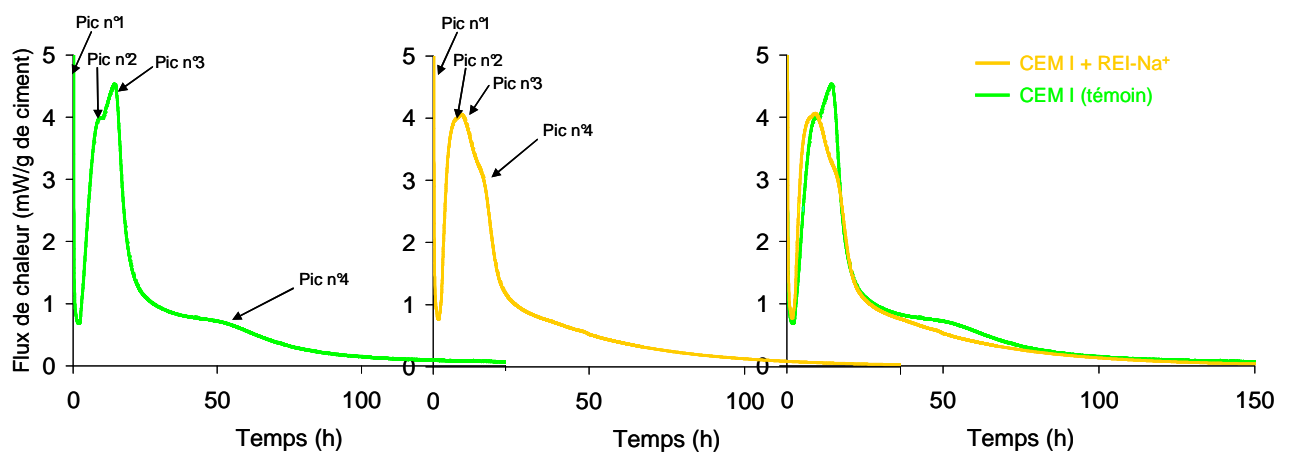


Figure 105 : Flux de chaleur dégagé au cours de l'hydratation de pâtes de CEM I contenant (courbe jaune) ou non (courbe verte) des REI broyées sous forme Na^+ .

Il semble qu'au cours de l'hydratation de la pâte de CEM I contenant des résines sous forme Na^+ , les 4 pics de flux de chaleur apparaissent avant ceux obtenus lors de l'hydratation de la pâte de CEM I témoin. De la même façon que pour les pâtes de C_3S , la présence de résines a donc un effet accélérateur sur l'hydratation du ciment CEM I.

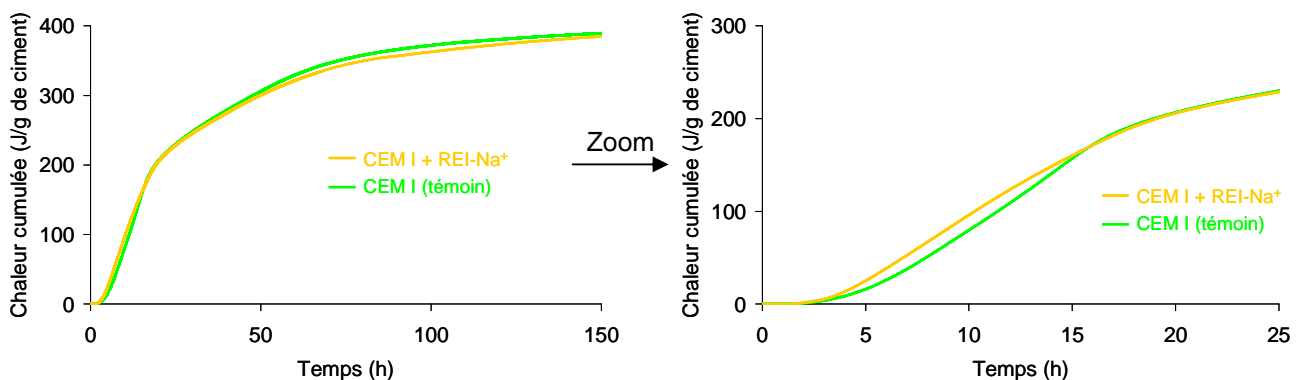


Figure 106 : Chaleur cumulée produite par l'hydratation de pâtes de CEM I contenant (courbe jaune) ou non (courbe verte) des REI broyées sous forme Na^+ .

Les trois paramètres permettant d'évaluer cet effet accélérateur des résines, relevés sur les courbes de flux thermique (Figure 105) et de chaleur cumulée (Figure 106) et précédemment définis dans le chapitre 3 (Figure 73), sont répertoriés dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Paramètres définis pour évaluer l'influence de REI broyées sous forme Na^+ sur la cinétique d'hydratation d'une pâte de CEM I.

	t_{acc} (h)	t_{coa} (h)	Chaleur au point d'inflexion (J/g de CEM I)
CEM I	4,2	9,2	68,3
CEM I + REI- Na^+	3,0	7,7	63,1

1.3.2.1 Influence des REI sur le temps d'accélération de l'hydratation t_{acc}

Il apparaît que la présence de résines raccourcit d'une heure environ la période d'inertie thermique avant l'accélération de l'hydratation. Notons également que l'hydratation du CEM I présente une période d'inertie thermique plus longue que celle du C_3S (4,2 h pour la pâte de CEM I témoin contre 3,2 h pour la pâte de C_3S témoin). Cette observation peut être expliquée par la présence d'ions aluminates (apportés par le C_3A dans le ciment CEM I) qui conduisent à la formation de germes de C-A-S-H lors de la germination, qui ne croissent pas contrairement aux C-S-H (Begarín, 2012).

1.3.2.2 Influence des REI sur la quantité d'hydrates formés

Le temps au bout duquel les îlots d'hydrates coalescent (t_{coa}) est également influencé par la présence des résines. Celui-ci est réduit d'1 h 30 environ par rapport au témoin (7,73 h en présence de REI, contre 9,2 h en l'absence de REI). Ceci signifie donc qu'en présence de REI, le recouvrement des grains de clinker intervient plus tôt.

Enfin, la chaleur cumulée au temps t_{coa} est un peu plus faible en présence de résines qu'en leur absence (63,1 J/g de ciment contre 68,3 J/g de ciment). Ceci signifie donc qu'en présence de résines, la quantité d'hydrates formés au moment de la coalescence est inférieure à celle obtenue en l'absence de résines. Cette observation peut être expliquée par le fait que le nombre de germes de C-S-H formés, donc d'îlots de croissance, est plus important, ainsi le recouvrement des grains de clinker se ferait plus tôt pour une quantité d'hydrates moins élevée, puisque qu'ils se développent perpendiculairement à la surface des grains à une vitesse similaire.

Il est à noter cependant que cette différence de chaleur au temps t_{coa} est bien moins marquée que celle observée lors de l'étude des pâtes de C_3S (une différence de 5,2 J/g de ciment pour les enrobés à base de CEM I, contre 27,3 J/g de C_3S pour les enrobés à base de C_3S).

En résumé, cette étude sur la cinétique d'hydratation a permis de mettre en évidence l'effet accélérateur des résines sous forme Na^+ sur l'hydratation du CEM I.

Il semblerait cependant que cet effet accélérateur soit moins prononcé que pour les pâtes de C_3S .

Afin d'expliquer l'origine de l'accélération, la composition chimique de la solution interstitielle a été déterminée.

1.4. Evolution de la composition chimique de la solution interstitielle

Des extractions de solution interstitielle ont été effectuées sur les deux pâtes (CEM I témoin et CEM I + REI- Na^+ broyées) âgées de 1 h à 9 jours et conservées en sac étanche à température ambiante. La méthode d'extraction est la même que celle décrite dans le chapitre 3 pour l'étude des pâtes de C_3S . Les concentrations des ions Ca^{2+} , Na^+ , K^+ et SO_4^{2-} dans les solutions extraites ont été mesurées par chromatographie ionique. Leur évolution au cours de l'hydratation est présentée sur la Figure 107, ainsi que celle de la pression osmotique. Le pH des solutions est répertorié dans le Tableau 36.

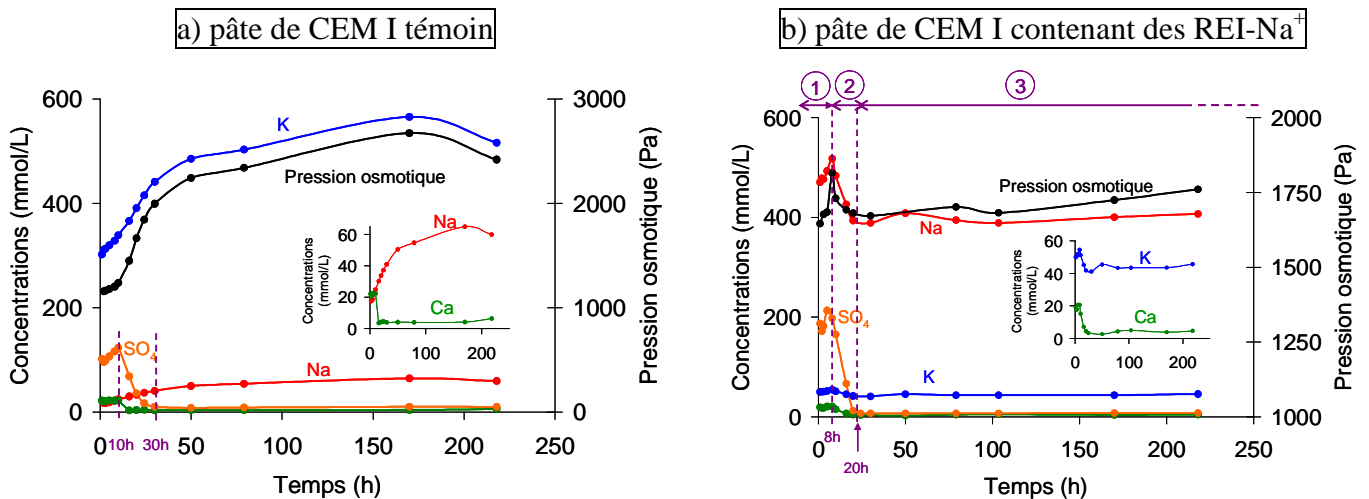


Figure 107 : Evolution en fonction du temps des concentrations en ions Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , et SO_4^{2-} et de la pression osmotique de la solution au cours de l'hydratation d'une pâte de CEM I contenant (a) ou non (b) des REI broyées sous forme Na^+ .

Tableau 36 : Valeurs de pH, calculées avec CHESS, des solutions interstitielles de pâtes de CEM I contenant ou non des résines broyées sous forme Na^+ .

Temps	pH (calculé avec CHESS)	
	CEM I	CEM I + REI- Na^+
1h	13,3	13,0
8h	12,9	13,1
10h	12,9	13,2
30h	13,5	13,5
9j	13,6	13,5

En présence de résines (Figure 107-b), il apparaît trois étapes.

- étape 1 : entre 0 et 8 h ;
- étape 2 : entre 8 h et 20 h ;
- étape 3 : de 20 h à la fin des mesures (9 j).

Ces trois étapes sont détaillées dans les paragraphes qui suivent.

1.4.1 Première étape (entre 0 et 8 h)

1.4.1.1 Evolution des concentrations

Au cours de cette première étape, la concentration en **sodium** augmente rapidement. Une partie de ces ions proviendrait du Na_2O initialement présent dans le ciment (Tableau 32) qui se dissout au cours de l'hydratation. On retrouve effectivement du sodium en solution dans les solutions extraites des pâtes de CEM I témoin (Figure 107-a). L'autre partie proviendrait de la libération en solution d'une fraction des ions sodium initialement fixés sur les résines. En contre partie, d'autres ions seraient fixés sur les résines, à savoir des ions calcium, et/ou potassium.

Les concentrations en **potassium** sont bien plus faibles que celles mesurées dans les solutions extraites des pâtes de CEM I témoin aux mêmes échéances (~ 311 mmol/L pour les pâtes de CEM I témoin, contre environ 50 mmol/L pour les pâtes de CEM I contenant des REI sous forme Na^+). Ceci pourrait indiquer la fixation d'une fraction des ions potassium sur les résines.

Les concentrations en **calcium** pendant cette période sont très proches de celles mesurées dans les solutions extraites des pâtes de CEM I témoin (~ 20 mmol/L). Cette observation ne permet pas de conclure sur la fixation ou non d'ions calcium sur les résines.

Dans le même temps, la concentration en solution d'ions **sulfate** augmente et atteint une valeur maximale de 213 mmol/L à 8 h. Cette valeur est plus élevée que la valeur maximale obtenue pour la pâte de CEM I témoin (120 mmol/L). Ceci témoigne d'une dissolution rapide du gypse, les ions sulfate participant à l'électroneutralité de la solution, et les ions calcium pouvant, au moins en partie être fixés par les résines.

Il est à noter que la pression osmotique augmente pendant cette période. Elle passe en effet de 0 à 1815 Pa.

1.4.1.2 Discussion sur les variations volumiques des résines pendant cette période

Conséquences de l'échange d'ions

Il est difficile d'estimer l'évolution de la composition des résines pendant cette première étape en exploitant uniquement les résultats d'analyse de la solution interstitielle car le système est bien plus compliqué que celui du chapitre 3, dans lequel les échanges ioniques ne pouvaient s'effectuer qu'avec les ions calcium provenant de la dissolution du C_3S . Ici, plusieurs cations peuvent se fixer sur les résines. De plus, l'avancement de l'hydratation n'est pas connu dans ce système, et donc la consommation de l'eau non plus.

Une estimation de la composition des résines peu après 8 h d'hydratation peut néanmoins être réalisée avec les hypothèses suivantes.

- Compte tenu des concentrations faibles en potassium mesurées en solution, il est supposé que des échanges ont lieu entre les ions Na^+ initialement fixés sur les REI et les ions potassium.
- La quantité d'eau consommée pendant les 8 premières heures est négligée.
- Il est supposé que les cinétiques de dissolution du Na_2O et K_2O du ciment sont les mêmes en l'absence comme en présence de résines.

Les données permettant de calculer cette composition à 8 h sont récapitulées dans le Tableau 37.

Tableau 37 : Données et calculs permettant de déterminer approximativement la composition des résines au bout de 8 h d'hydratation dans 100 g d'enrobé de CEM I contenant des résines initialement sous forme Na^+ .

8 h	Pâte de CEM I + REI- Na^+		Pâte de CEM I témoin		Na_{max} des REI pouvant être libéré en solution	Dédution du Na fixé sur les résines	Dédution du K fixé sur les résines	Quantité d'ions résiduelle (Ca ?)
	Na dosé en solution	K dosé en solution	Na dosé en solution	K dosé en solution				
Quantité (mmol)	19,9	2,1	0,8	12,6	51,2	32,1	10,5	8,6
Détail des calculs	$= [\text{Na}^+] * V_{\text{eau}}$	$= [\text{K}^+] * V_{\text{eau}}$	$= [\text{Na}^+] * V_{\text{eau}}$	$= [\text{K}^+] * V_{\text{eau}}$	$= *CE \times m_{\text{REI sèches}}$	$= 51,2 - (19,9 - 0,8)$	$= 12,6 - 2,1$	$= 51,2 - 32,1 - 10,5$

$[\text{Na}^+]$ et $[\text{K}^+]$ sont mesurées par chromatographie ionique, CE : Capacité d'échange des résines (= 4,8 mméq/g de REI sèches), $m_{\text{REI sèche}} = 10,67$ g, $V_{\text{eau}} = 0,0384$ L.

Pour 100 g d'enrobé, si la totalité du sodium initialement fixé sur les résines était libérée en solution, la quantité d'ions en solution serait de 51,2 mmol.

Or, à 8 h, la quantité de sodium mesurée en solution est de 19,9 mmol. Si l'on suppose que 0,8 mmol proviennent de la dissolution du ciment (concentration mesurée dans la pâte témoin), la quantité de sodium initialement fixé sur les résines libérée en solution serait de 19,1 mmol, soit une fraction de sodium libérée par les résines de 37 %. Par ailleurs, la quantité de potassium mesurée à cette échéance est de 2,1 mmol, contre 12,6 mmol dans la solution extraite de la pâte de CEM I témoin. On peut donc supposer que 10,5 mmol de potassium se sont fixées sur les résines. Il reste donc 8,6 mmol d'ions monovalents, ou 4,3 mmol d'ions divalents, à fixer sur les résines. Compte tenu des observations faites dans le chapitre 3 (fixation des ions Ca^{2+} sur les résines), il est fort probable que dans ce cas aussi, la résine fixe des ions calcium.

Par conséquent, à 8 h, 63 % des sites seraient occupés par les ions Na^+ , 21 % par les ions K^+ et 17 % par les ions Ca^{2+} .

Compte tenu de ces échanges ioniques, on s'attend à une contraction des résines dans cette première étape. En effet, nous avons vu dans le chapitre 2, que le passage de la forme sodium à la forme potassium provoque une contraction des résines de 6,1 % et le passage de la forme sodium à la forme calcium entraîne une contraction des résines de 5,6 %. Ces valeurs sont vraies pour une pression osmotique donnée de la solution externe à la résine, et lorsque tous les sites sont échangés.

On peut alors estimer ici que suite à la fixation des ions potassium et calcium sur les résines entre 0 et 8 h, les résines pourraient se contracter de 2,2 %.

Conséquences de l'augmentation de la pression osmotique

Dans cette première étape, la pression osmotique de la solution externe aux résines augmente de 0 à 1815 Pa, ce qui devrait conduire à une contraction des résines d'environ 1,3 % par rapport à leur volume initial (i.e. leur volume dans l'eau), d'après Eq. 6 (§ 3.1.2 du chapitre 3).

Pour conclure, on s'attend à une contraction globale des résines d'environ 3,5 % entre 0 et 8 h lors de l'hydratation d'une pâte de CEM I contenant des résines initialement sous forme Na^+ .

1.4.2 Deuxième étape (entre 8 h et 20 h)

1.4.2.1 Evolution des concentrations pendant cette période

Au cours de la deuxième étape (de 8 h à 20 h), les concentrations en Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} et Ca^{2+} de la solution interstitielle de l'enrobé {CEM I + REI- Na^+ } diminuent.

Il est à noter que dans la pâte témoin, la 2^{ème} étape débute plus tard (après 10 h). Seules les concentrations en SO_4^{2-} et Ca^{2+} diminuent. Le temps nécessaire à l'épuisement des sulfates est également plus important. Ces observations confirment les résultats de calorimétrie : l'hydratation du CEM I est plus lente en l'absence qu'en présence de résines.

Remarque : Contrairement aux observations faites dans le chapitre 3, la diminution de la concentration en ion sodium n'est pas concomitante de l'accélération de l'hydratation. Cette différence pourrait s'expliquer de plusieurs façons.

- Les études calorimétriques et d'extraction de la solution interstitielle ont été réalisées sur des gâchées différentes, avec des lots de résines différents, ce qui peut entraîner un petit décalage temporel entre les deux séries d'expériences.
- Contrairement au cas du C_3S , il existe plusieurs sources de calcium dans le ciment CEM I au très jeune âge (C_3S , C_3A , gypse). Il est possible que les C-S-H commencent à précipiter sans incorporer de sodium dans un premier temps par suite d'une compétition $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$.

1.4.2.2 Discussion sur les variations volumiques des résines pendant cette période

Ici encore, il n'est pas possible de déterminer l'évolution de la composition des résines, car nous ne connaissons pas la quantité d'eau consommée pour former les hydrates, ni l'avancement de la réaction. Par ailleurs, nous ne connaissons pas non plus le devenir du sodium qui disparaît de la solution. Deux possibilités sont envisagées.

- Soit le sodium se re-fixe sur les résines, et dans ce cas du potassium et /ou du calcium sont libérés en solution. Les résines devraient alors gonfler.
- Soit le sodium est consommé par les hydrates de la même façon que dans les pâtes de C_3S (chapitre 3). Les résines devraient alors se contracter si elles continuent à fixer du potassium et/ou du calcium.

Remarque : étant donné que les concentrations de potassium mesurées en solution n'évoluent pas entre 8 h et 9 j (Figure 107-b) alors que le K_2O doit certainement continuer à se dissoudre

(Figure 107-a), la deuxième possibilité est plus probable (consommation du sodium par les hydrates, et fixation du potassium sur les résines).

Il est donc difficile de connaître les variations de volume des résines induites par les échanges d'ions. En revanche, il est possible de déterminer celles induites par les variations de pression osmotique. Dans cette étape, la pression osmotique de la solution diminue de 145 Pa (elle passe de 1815 Pa à 8 h, à 1670 Pa à 20 h), ce qui devrait entraîner un gonflement des résines de 0,11 %.

1.4.3 Troisième étape (entre 20 h et 220 h, fin des mesures)

Dans cette dernière étape, les concentrations n'évoluent plus significativement, on peut donc s'attendre à une stabilité des résines.

Au terme de cette étude concernant l'évolution de la composition chimique de la solution interstitielle au cours de l'hydratation d'une pâte de CEM I contenant des résines sous forme Na^+ , une question demeure : quel est le devenir du sodium qui disparaît dans la 2^{ème} étape ?

Est-il refixé sur les résines, ou est-il consommé par les hydrates comme c'est le cas lors de l'hydratation d'une pâte de C_3S contenant des résines sous forme Na^+ (chapitre 3) ?

Pour répondre à cette question, une caractérisation de la minéralogie et de la microstructure de l'enrobé de résines et de la pâte témoin a été entreprise.

1.5. Evolution de la minéralogie et de la microstructure

1.5.1 Caractérisation des phases cristallisées par diffraction des rayons X

1.5.1.1 Des phases cristallisées à base de sodium sont-elles détectées en DRX ?

Une analyse minéralogique d'une pâte de CEM I contenant des REI broyées sous forme Na^+ a été effectuée par DRX à échéances fixées sur une période de 30 jours (Annexe 2.3). Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la Figure 108. Des caractérisations identiques ont également été réalisées sur la pâte témoin.

L'enrobé de résines contient plusieurs phases cristallisées :

- les phases anhydres présentes dans le clinker : le silicate tricalcique (C_3S), le silicate dicalcique (C_2S), l'aluminate tricalcique (C_3A) dont les pics de diffraction diminuent à mesure que l'hydratation progresse ;
- le gypse ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) dont l'intensité des pics de diffraction diminue lorsque l'hydratation progresse ;
- la portlandite, dont l'intensité des pics croît au cours de l'hydratation ;
- l'ettringite dont l'intensité des pics augmente, puis diminue au cours de l'hydratation.

Il est à noter que le silicium a été ajouté comme étalon interne.

Par conséquent, aucune phase à base de sodium n'est détectée.

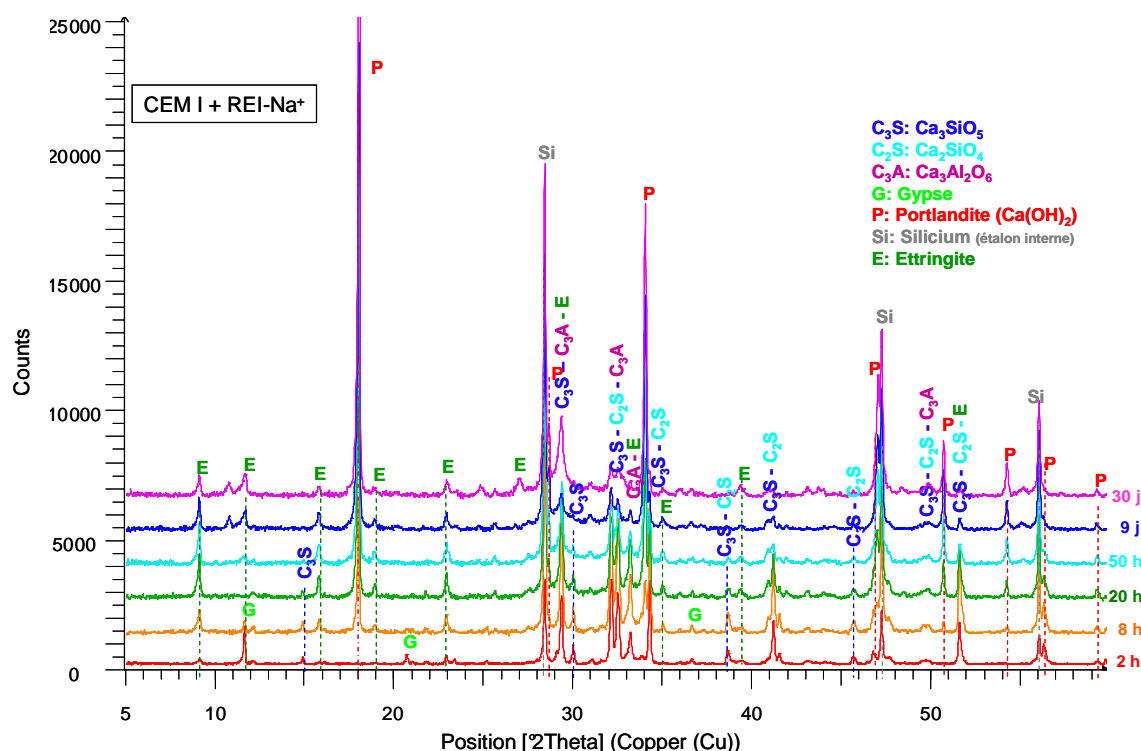


Figure 108 : Diffractogrammes X d'une pâte de CEM I contenant des résines broyées sous forme Na^+ , obtenus après arrêt d'hydratation, entre 2 h et 30 jours après le début de l'hydratation.

1.5.1.2 Les résines influent-elles sur les quantités d'hydrates formés ?

Comme pour l'étude avec le C_3S , un suivi semi-quantitatif des phases détectées par DRX a été effectué au cours du temps à partir de l'évolution de l'aire de pics caractéristiques normalisés par rapport à l'étalon interne (silicium). Les évolutions du C_3S , du gypse, de la portlandite, et de l'ettringite au cours de l'hydratation de pâtes de CEM I contenant ou non des résines sous forme Na^+ sont représentées sur la Figure 109.

Comme attendu, les quantités de C_3S et de gypse diminuent au cours de l'hydratation, tandis que celles de la portlandite et de l'ettringite augmentent.

Des tendances similaires sont observées pour les deux pâtes. Il existe cependant quelques différences entre les deux formulations.

- Entre 1 h et 10 h, la quantité de C_3S est plus faible dans l'enrobé de résines que dans la pâte témoin, indiquant ainsi qu'une plus grande quantité de C_3S s'est dissoute, ce qui confirme à nouveau l'accélération de l'hydratation par les résines.
- En présence de résines, le gypse disparaît plus tôt (à l'échéance de 20 h, contre 30 h pour le témoin), ce qui va aussi dans le sens de l'accélération de l'hydratation en présence de résines.
- La précipitation de portlandite est détectée dès l'échéance de 2 h en présence de résines (contre 3 h pour le témoin). Les résines ne semblent cependant pas avoir d'influence sur la quantité de portlandite formée à plus long terme. A 30 jours (non représenté sur la Figure 109), les quantités de portlandite précipitées dans les deux matériaux sont très proches : $7,54 \pm 0,16$ pour la pâte de CEM I témoin, contre $7,41 \pm 0,16$ pour la pâte de CEM I contenant des résines.

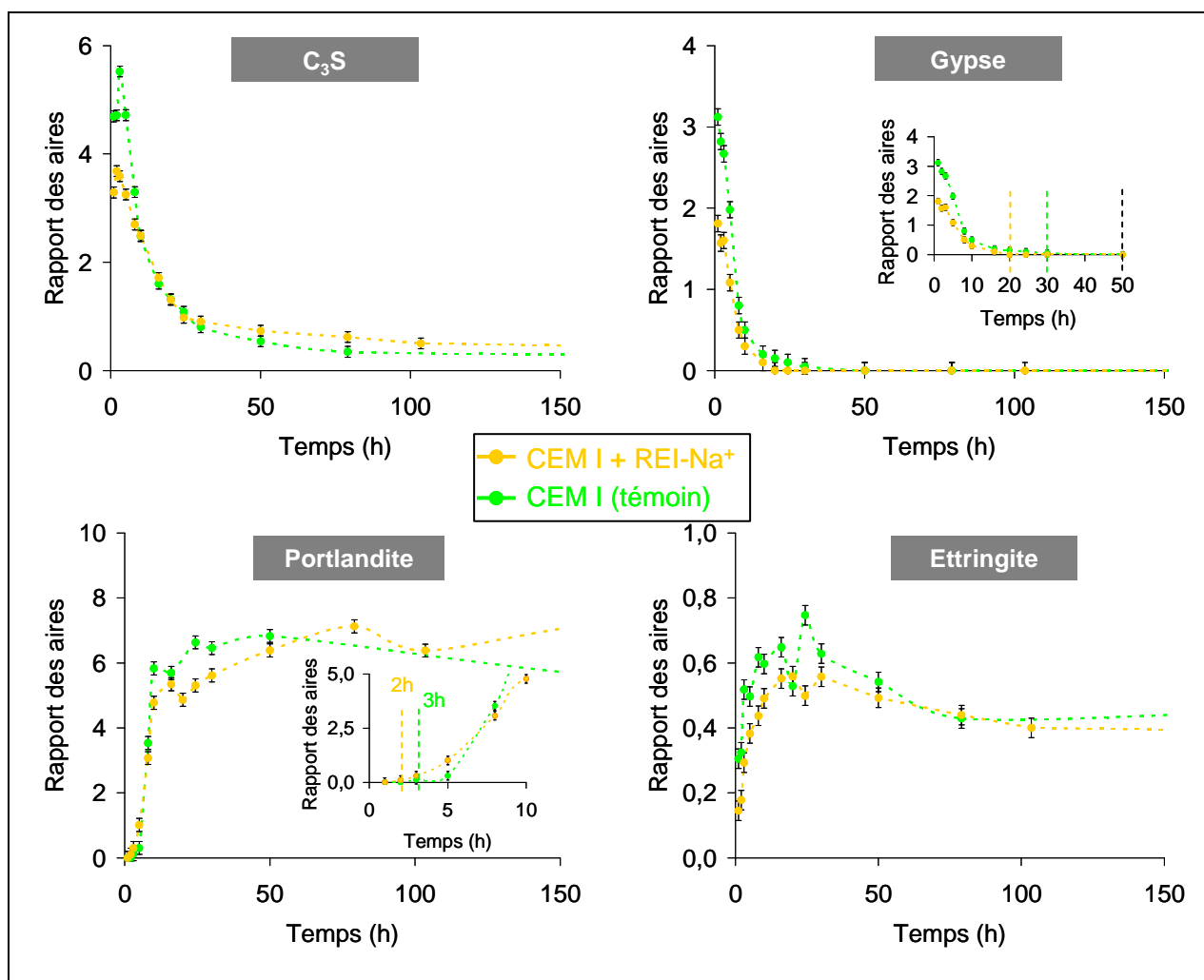


Figure 109 : Evolution des teneurs en C₃S, gypse, portlandite et ettringite en fonction du temps lors de l'hydratation d'une pâte de CEM I témoin (points verts), et d'une pâte de CEM I contenant des REI broyées sous forme Na⁺ (points jaunes).

Par conséquent, la présence de résines dans une pâte de CEM I ne semble pas modifier la nature des hydrates formés et leur répartition sur la durée de l'étude (entre 1 h et 30 jours).

Les différences portent uniquement sur les cinétiques de formation ou de dissolution qui varient d'un matériau à l'autre compte-tenu de l'effet accélérateur des résines sur l'hydratation du CEM I.

1.5.2 Caractérisation de la microstructure par microscopie électronique à balayage

1.5.2.1. Les ions sodium libérés dans la solution interstitielle sont-ils ultérieurement refixés sur les résines ?

Afin de déterminer si la chute de la concentration en ions sodium dans la solution interstitielle après 3 h est due à une re-fixation du sodium dans les résines, des analyses EDS ont été faites sur les billes à 2 h et 24 h. De la même façon que lors des études précédentes, pour chaque échéance, 10 billes ont été sélectionnées aléatoirement et de dix à vingt pointés ont été réalisés sur chaque bille.

Les rapports Na/S, Ca/S et K/S ont été déterminés pour chaque échéance (Tableau 38).

Les résultats montrent qu'entre 2 h et 24 h, les résines libèrent du sodium et fixent du potassium et du calcium.

Par conséquent, ces observations infirment l'hypothèse d'une re-fixation du sodium sur les résines après 8 h.

Tableau 38 : Rapports molaires Na/S, Ca/S, et K/S évalués dans les résines par analyses EDS au MEB sur des sections polies de pâtes de CEM I contenant des résines initialement sous forme Na^+ à 24 h.

	Na/S		Ca/S		K/S	
	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
2 h	0,86	0,06	0,03	0,03	0,14	0,02
24 h	0,78	0,05	0,07	0,02	0,19	0,01

1.5.2.2 Les hydrates consomment-ils les ions Na^+ ?

Des analyses complémentaires ont été réalisées sur les hydrates qui constituent la matrice à 24 h, afin de déterminer si les ions sodium sont consommés par les hydrates.

De la même manière que pour l'étude des pâtes de C_3S contenant des résines sous forme Na^+ , les pointés ont dans un premier temps été effectués sur plusieurs cristaux de portlandite : le sodium n'est pas détecté. Puis, les pointés ont été effectués sur les C-S-H : du sodium est retrouvé avec une localisation très hétérogène.

Notons qu'il est plus difficile dans cette étude de distinguer les C-S-H des autres hydrates, et donc de les sonder seuls.

Une estimation des rapports molaires Na/Si et Ca/Si au sein des C-S-H a néanmoins été réalisée. Pour cela, deux zones différentes dans la matrice ont été sélectionnées : une proche des résines (zone 1 : de 0 à 200 μm), et une autre plus éloignée (zone 2 > 200 μm), et dans chaque zone, 20 pointés ont été effectués.

Le Tableau 39 rassemble les moyennes et écarts-types des rapports Na/Si et Ca/Si mesurés dans chaque zone.

Tableau 39 : Récapitulatif des rapports molaires Na/Si et Ca/Si évalués dans la matrice (2 zones différentes) par analyses EDS au MEB sur des sections polies de pâtes de CEM I contenant des résines billes initialement sous forme Na^+ à 24 h.

	N°Zone	24 h	
		Moyenne	Ecart-type
Na/Si	1	0,19	0,08
	2	0,15	0,05
Ca/Si	1	2,82	0,43
	2	3,21	0,62

Certains points déjà énoncés dans le chapitre 3 concernant l'étude des pâtes de C_3S peuvent être soulignés.

- Les rapports Ca/Si sont assez élevés et ces valeurs sont également très dispersées. Comme nous l'avons dit précédemment, ceci peut s'expliquer par le fait que la quantité de C-S-H formés est encore faible. Il est donc difficile de sonder uniquement cet hydrate et la teneur en calcium est surestimée du fait de la présence de portlandite, d'ettringite et/ou de grains de clinker dans le volume sondé.
- Le sodium est réparti de façon hétérogène dans la matrice. Aucun enrichissement en sodium n'est observé à proximité des résines.

Par conséquent, ces analyses EDS sur une pâte de CEM I contenant initialement des résines billes sous forme Na^+ montrent qu'après 24 h d'hydratation :

- des C-S-H contenant du sodium (C-N-S-H) se forment,
- ces C-N-S-H semblent être répartis de façon hétérogène dans la matrice.

Il est également à noter que le potassium n'est pas retrouvé dans les C-S-H.

L'incorporation du sodium dans les C-S-H pourrait donc expliquer la diminution de la concentration en ions sodium en solution mise en évidence dans le paragraphe 1.4.2 de ce chapitre (extractions de solutions).

1.5.2.3 Etude de l'auréole de transition pâte-résine

De la même façon que dans les enrobés de C_3S contenant des résines sous forme Na^+ , la porosité est élevée au voisinage des résines (Figure 110).

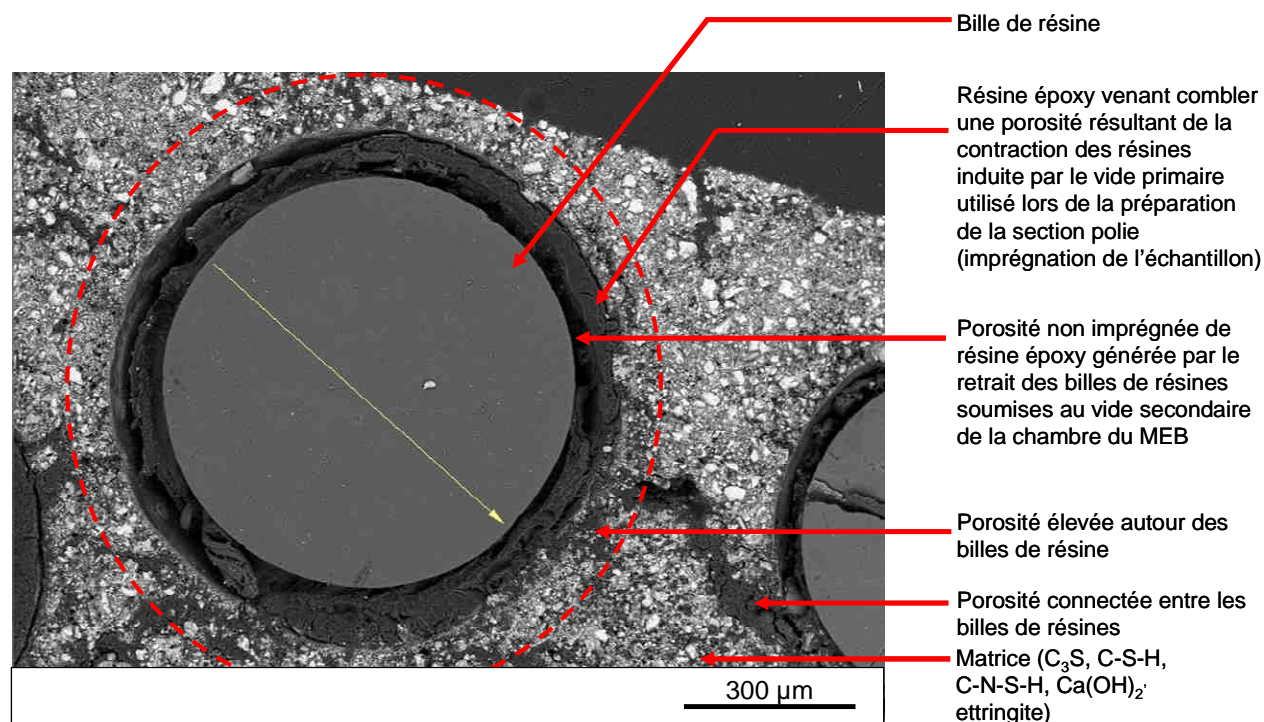


Figure 110 : Images BSE obtenues au MEB d'une pâte de CEM I contenant des résines billes initialement sous forme Na^+ à 24 h d'hydratation – Mise en évidence d'une porosité élevée au voisinage des résines et présence de porosité connectée entre les billes de résines.

Après 24 h d'hydratation, on observe également une porosité connectée qui relie les billes de REI entre elles (Figure 111). Cette porosité élevée pourrait être due à une quantité d'eau importante autour des résines, résultant de l'existence de flux d'eau entre la résine et la matrice.

L'enrobé de résines est donc fragilisé au jeune âge par sa porosité très élevée.

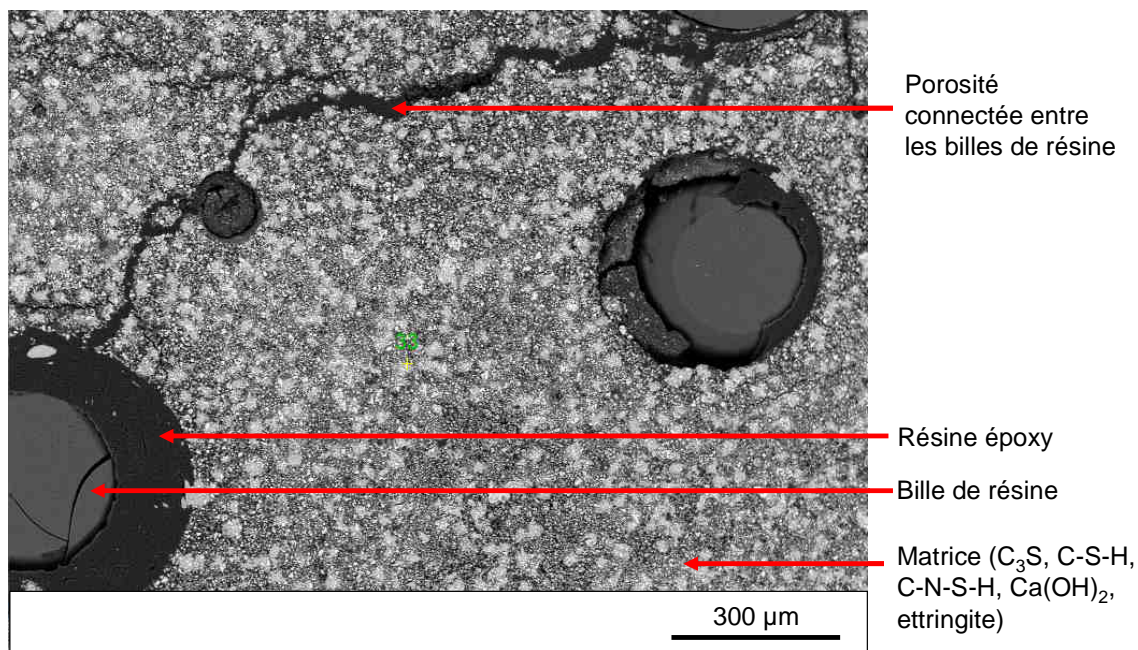


Figure 111 : Image BSE obtenue au MEB d'une pâte de CEM I contenant des résines billes initialement sous forme Na^+ à 24 h d'hydratation – Mise en évidence d'une porosité connectée entre les billes.

1.5.2.4 Quelle est la localisation et la morphologie des hydrates formés ?

Des observations ont été effectuées sur des fractures de pâtes de CEM I contenant des REI billes sous forme Na^+ à 2 mois d'hydratation (Figure 112).

L'observation de fractures d'enrobés de CEM I contenant des résines billes sous forme Na^+ révèle un certain nombre de points communs avec les enrobés de C_3S exprimés précédemment:

- des cristaux très massifs (taille pouvant atteindre la centaine de μm) de portlandite se forment à l'interface pâte/résine,
- des hydrates (C-S-H et portlandite) précipitent sur la surface des résines.

La principale différence concerne la présence d'ettringite, en plus du C-S-H et de la portlandite, dans la matrice.

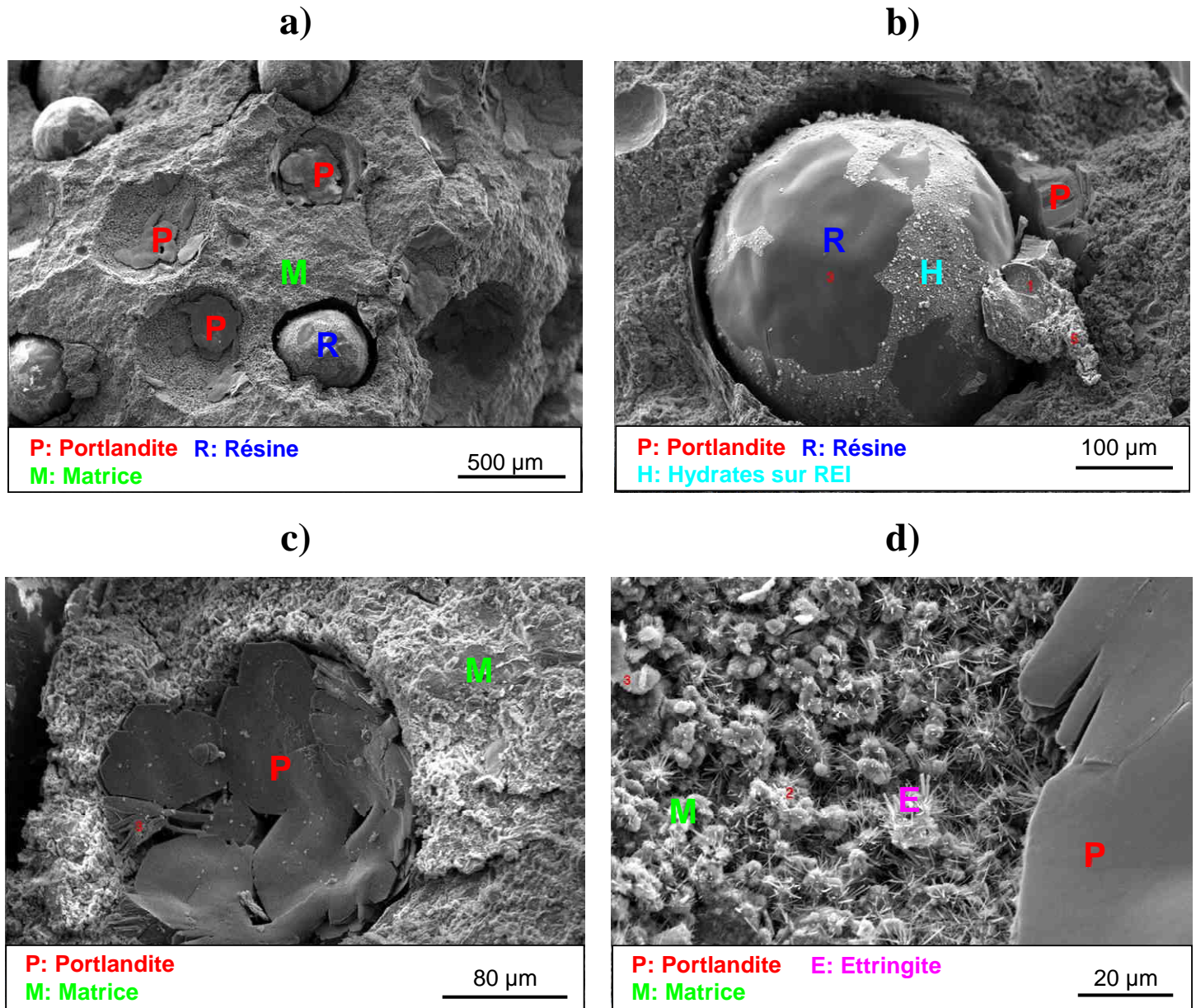


Figure 112 : Images MEB (électrons secondaires) sur des fractures de pâtes de CEM I contenant des REI billes initialement sous forme Na^+ à 2 mois d'hydratation (mode high vacuum), (a) vue d'ensemble de la matrice avec des billes de résines - on aperçoit des cristaux de portlandite dans les « cratères » où se situaient des billes de résine, (b) bille de résine - on aperçoit les empreintes laissées par les cristaux de portlandite, les hydrates précipités sur la bille, et des cristaux de portlandite entre la bille et la matrice, (c) cristaux de portlandite situés dans un « cratère » où se situait une bille de résine, (d) matrice constituée essentiellement de C-S-H, de portlandite et d'ettringite (aiguilles).

1.6. Analogie avec l'hydratation du C_3S

Les résultats de l'étude de l'hydratation au jeune âge et des déformations volumiques des pâtes de C_3S et de CEM I contenant des résines sous forme Na^+ présentent un grand nombre de similitudes.

- La présence de résines accélère l'hydratation du C_3S comme du CEM I. Cette accélération résulte d'échanges ioniques qui ont lieu entre les ions Na^+ initialement fixés sur les résines et les ions Ca^{2+} et/ou K^+ provenant soit de la dissolution des phases anhydres du clinker (dans le cas des enrobés à base de CEM I) soit de la dissolution du C_3S (dans le cas des enrobés à base de C_3S). Ces échanges ioniques conduisent à la formation d'une plus grande quantité de germes de C-S-H dans les premiers instants de l'hydratation.
- Des C-S-H incorporant du sodium (C-N-S-H) se forment dans les deux cas. L'étude menée dans ce chapitre ne nous permet pas de dire si le rapport Na/Si diminue à mesure que l'hydratation progresse comme dans le cas des pâtes de C_3S contenant des REI sous forme Na^+ .
- Des cristaux massifs de portlandite se forment à l'interface entre les billes de résine et la matrice.
- Après une période de contraction dans les premiers stades de l'hydratation causée par l'échange ionique entre les ions Na^+ initialement fixés sur les résines et les ions K^+ et/ou Ca^{2+} , ainsi que par une augmentation de la pression osmotique de la solution interstitielle, les résines subissent transitoirement une phase d'expansion. Celle-ci résulte d'une diminution de la pression osmotique de la solution suite à l'incorporation de sodium dans les C-S-H, mais reste de faible amplitude.
- La porosité de la matrice est élevée autour des REI, ce qui indique la présence d'une quantité d'eau importante dans cette zone.

Des différences existent cependant.

- Le gonflement des enrobés de CEM I contenant des résines sous forme Na^+ est plus lent que celui des pâtes de C_3S contenant des résines sous forme Na^+ , et d'amplitude plus faible.
- L'ettringite précipite en plus du C-S-H et de la portlandite dans l'enrobé à base de CEM I.

Les points communs et différences entre les deux matériaux sont récapitulés dans le Tableau 40.

Tableau 40 : Points communs et différences entre l'hydratation de deux enrobés de résines sous forme Na^+ avec du C_3S ou du CEM I.

Nature de l'étude		Points communs	Différences
Stabilité dimensionnelle	Déformations libres	Diminution, puis augmentation du volume apparent des enrobés	Augmentation de volume plus rapide et plus précoce pour les enrobés à base de C_3S
	Mesure des pressions de gonflement	Augmentation des pressions de gonflement au cours du temps	Pressions de gonflement moins élevées pour les enrobés à base de CEM I
Cinétique d'hydratation (suivi du flux de chaleur)		Accélération de l'hydratation en présence de résines (par rapport aux témoins)	4 pics d'hydratation pour les enrobés à base de CEM I contre 2 pour les enrobés à base de C_3S
Composition chimique de la solution interstitielle		<ul style="list-style-type: none"> - Augmentation, puis diminution de $[\text{Na}^+]$ - Augmentation, puis diminution de la pression osmotique 	<p>Chute de $[\text{Na}^+] = 8 \text{ h}$ pour les enrobés de CEM I</p> <p>Chute de $[\text{Na}^+] = 2 \text{ h}$ pour les enrobés de C_3S</p> <p>Forte concentration en sulfates au très jeune âge pour l'enrobé à base de CEM I</p>
Microstructure et minéralogie	DRX	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de C_3S résiduel, et de portlandite - Pas de sodium dans la portlandite cristallisée 	Présence d'ettringite dans le cas des enrobés à base de CEM I
	MEB	<ul style="list-style-type: none"> - Formation de gros cristaux de portlandite autour des REI - Formation de C-N-S-H - Porosité élevée au voisinage des résines dès le plus jeune âge 	

1.7. Pourquoi les enrobés continuent-ils de gonfler à plus long terme ?

1.7.1 Problématique

Les résultats présentés jusqu'ici n'expliquent pas pourquoi les pressions de gonflement exercées par les enrobés de CEM I contenant des résines sous forme Na^+ continuent à augmenter pendant plusieurs mois (Figure 104).

Pour tenter de comprendre ces résultats, des extractions de solution interstitielle ont été effectuées sur des matériaux âgés de 70 jours avec une presse plus puissante (presse Enerpac pilotée manuellement de 0 à 1000 kN en 2 min) afin de déterminer la composition chimique de la solution à cette échéance (Tableau 41). Les résultats montrent que :

- la quantité de sodium présente en solution est légèrement plus élevée que celle mesurée à 9 jours d'hydratation (15,9 mmol à 9 j contre 16,9 mmol à 70 j). Ceci indique donc que le sodium ne se refixe pas sur les résines. Il est par ailleurs possible que des échanges ioniques continuent de se produire avec les ions K^+ et Ca^{2+} provenant de la dissolution du ciment. Mais ces échanges ioniques ne peuvent entraîner qu'une contraction des résines (cf. chapitre 2).
- la pression osmotique est plus élevée que celle mesurée à 9 jours. Cette augmentation ne peut entraîner qu'une contraction des résines.

Or, la pression de gonflement générée par l'enrobé en milieu confiné continue à augmenter (Figure 104).

Tableau 41 : Quantité (en mmol) des ions présents dans la solution interstitielle de 100 g d'enrobé de CEM I contenant des résines sous forme Na^+ à 9 j et 70 j, pH et pression osmotique correspondants.

Age des enrobés	Na^+	K^+	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	pH	Pression osmotique (Pa)
9 j	15,6	1,7	4,6	0,3	13,5	1760
70	16,9	1,8	0,5	0,1	13,5	1922

Nous nous sommes alors demandé si ces gonflements à long terme ne peuvent pas résulter de phénomènes se produisant au jeune âge : **le gonflement des résines qui se produit lors de la 2^{ème} étape (entre 8 h et 20 h) ne provoquerait-il pas une pression dans le matériau qui ne serait pas mesurée instantanément et qui s'étendrait sur plusieurs mois ?**

1.7.2 Influence de l'échéance de démoulage sur les variations dimensionnelles des enrobés de REI

Pour tenter de répondre à cette question, trois pâtes de CEM I contenant des résines billes sous forme Na^+ ont été préparées. Chaque gâchée a été coulée dans 3 moules métalliques de dimensions 4 x 4 x 16 cm. Les moules ont été recouverts d'une plaque de verre, puis conservés en enceinte climatique à 20°C et 95 % d'humidité relative. Le démoulage a été réalisé à différentes échéances :

- gâchée 1 : démoulage à 3 j,
- gâchée 2 : démoulage à 7 j,
- gâchée 3 : démoulage à 14 j.

Les éprouvettes ont été pesées, mesurées à l'aide d'un comparateur, puis enveloppées dans du papier aluminium et placées en sac scellé dans l'enceinte climatique.

Un suivi dimensionnel et pondéral a été réalisé, dans la mesure du possible, 7 j, 14 j, 28 j, 60 j et 90 j après le démoulage.

Le Tableau 42 rassemble les principales observations réalisées sur les 3 lots d'éprouvettes

Tableau 42 : Principales observations réalisées sur les 3 lots d'éprouvettes de CEM I contenant des résines billes sous forme Na^+ .

N° Gâchée	1	2	3
Temps de démoulage	3 jours	7 jours	14 jours
Observations après le démoulage	Fissuration des éprouvettes conduisant à leur destruction	Fissuration des éprouvettes conduisant à leur destruction	Tenue des éprouvettes
Suivi des variations dimensionnelles et pondérales	Suivi impossible	Suivi impossible	Retrait et très peu de variation pondérale

Les éprouvettes démoulées après 3 et 7 jours d'hydratation se fissurent très rapidement (en quelques minutes seulement) après le démoulage (Figure 113 - gauche). Le suivi des variations dimensionnelles et pondérales est impossible. En revanche, **les éprouvettes démoulées après 14 jours d'hydratation ne présentent pas de fissures** (Figure 113 - droite).



Figure 113 : Photographies des éprouvettes de CEM I contenant des résines billes sous forme Na^+ prises quelques minutes après le démoulage réalisé 3 j (à gauche) ou 14 j (à droite) après le gâchage.

La Figure 114 présente les variations dimensionnelles et pondérales des éprouvettes démoulées à 14 j puis conservées en sac scellé à 20°C (Figure 114).

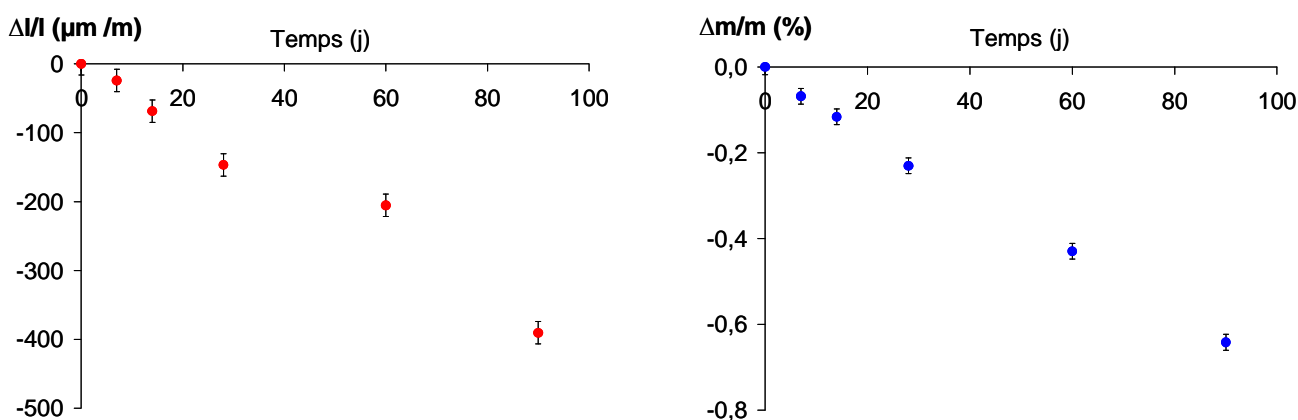


Figure 114 : Suivi des variations dimensionnelles (à gauche) et pondérales (à droite) des éprouvettes de CEM I contenant des résines billes sous forme Na^+ démoulées à 14 jours et conservées en sac scellé en fonction du temps (à compter du démoulage).

Il apparaît que les éprouvettes se contractent au cours du temps (compté à partir du démoulage). Le retrait atteint $390 \mu\text{m/m}$ à 90 j. Une faible perte de masse est à noter à cette échéance (0,6 %), ce qui témoigne d'une étanchéité imparfaite des sacs. Le retrait mesuré comprend donc une faible composante de dessiccation.

De plus, les résistances mécaniques en flexion et en compression à 120 jours pour les éprouvettes conservées en sac scellé sont respectivement de 2,6 MPa et 17,5 MPa. Cette valeur de 17,5 MPa est bien supérieure à la résistance mécanique à la compression minimale imposée par l'ANDRA pour les blocs de déchet de faible ou moyenne activité à vie courte (8 MPa) (spécification ANDRA ACO.SP.ASRE.99.004/B).

En conclusion, les expériences réalisées montrent que la destruction des éprouvettes de résines billes sous forme Na^+ peut être empêchée si celles-ci sont maintenues confinées pendant une durée de 14 j. Lorsque les éprouvettes sont démoulées, la matrice est suffisamment consolidée pour résister aux pressions de gonflement générées par les résines.

Un relâchement des contraintes est observé, se traduisant par des longueurs initiales d'éprouvettes toutes supérieures à 160 mm, mais il est insuffisant pour générer de la fissuration.

Aux échéances ultérieures, les éprouvettes présentent un retrait, ce qui semble montrer que les résines ne présentent plus de caractère expansif.

1.7.3 Influence de l'échéance de confinement sur les pressions de gonflement

Pour compléter ces résultats et s'affranchir de la faible composante de dessiccation observée en sac pouvant éventuellement compenser une expansion de faible amplitude, une seconde série d'essais a été lancée en utilisant la cellule de mesure de pression de gonflement déjà décrite dans le chapitre 3.

Une masse de 20 g d'enrobé de CEM I contenant des résines broyées sous forme Na^+ a été coulée dans la cellule. Quatre heures après le gâchage, le piston a été bloqué, avec application d'une contrainte initiale de 0,02 MPa pour assurer le contact entre le piston et l'enrobé.

La pression exercée sur le piston par l'enrobé a ensuite été mesurée à l'aide d'un capteur de force. A l'échéance de 14 jours, le piston a été débloquent et retiré de la cellule. Le disque métallique de faible épaisseur placé entre le piston et l'échantillon a été conservé de façon à éviter la dessiccation de ce dernier (un joint de graisse en périphérie du disque permettant d'assurer l'étanchéité). Le piston a été remplacé à l'échéance 21 j et bloqué avec application d'une nouvelle contrainte de 0,02 MPa. L'enregistrement des pressions de gonflement a alors été relancé.

Les résultats sont présentés sur la Figure 115.

Il apparaît qu'au cours des deux premières semaines, la pression de gonflement commence à augmenter à environ 70 h d'hydratation, ce qui est conforme aux mesures effectuées dans le paragraphe 1.2.2 de cette partie (Figure 103). Puis, dans la deuxième séquence de mesure (lancée 7 jours après avoir arrêté la première), aucune augmentation de pression n'est enregistrée. Il apparaît donc que l'augmentation des pressions de gonflement peut être arrêtée si l'on relâche les contraintes au bout de 14 jours.

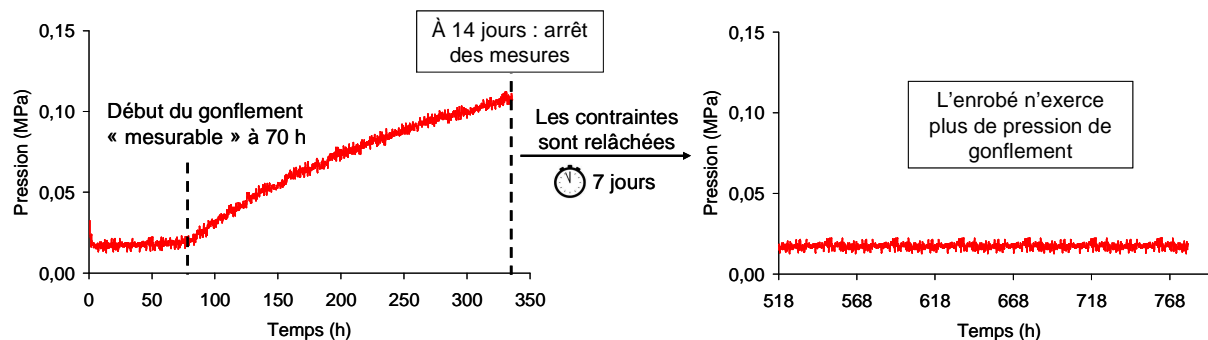


Figure 115 : Pressions exercées par un enrobé de CEM I contenant des résines broyées sous forme Na^+ au cours des 14 premiers jours d'hydratation (à gauche) - Pressions mesurées à partir de l'échéance 21 j sur ce même enrobé après avoir relâché les contraintes (à droite).

En conclusion, ces résultats montrent qu'il existe une phase critique pour la stabilité dimensionnelle des enrobés {CEM I + REI- Na^+ billes} pendant les premiers jours d'hydratation. Les résines induisent une pression de gonflement. Si le matériau est maintenu confiné pendant cette période et si les contraintes sont relâchées alors que le matériau est suffisamment consolidé, sa destruction peut être évitée. Les pressions de gonflement mesurées pendant plusieurs semaines ou plusieurs mois dans les cellules œdométriques pourraient être la conséquence du gonflement au jeune âge des résines qui ne serait pas mesuré instantanément et qui s'étalerait dans le temps.

Si les contraintes induites par les résines au jeune âge sont relâchées, l'enrobé ne présente plus de caractère expansif aux échéances ultérieures.

1.8. Conclusions

L'étude de l'hydratation au jeune âge et des déformations volumiques d'un système complexe constitué d'une pâte de ciment CEM I incorporant des résines initialement sous forme sodium présente de nombreuses similitudes avec celle effectuée sur un système plus simple à base de C_3S .

Après une période de contraction dans les premiers stades de l'hydratation, causée par des échanges ioniques entre les ions Na^+ initialement fixés sur les résines et les ions K^+ et Ca^{2+} provenant de la dissolution des phases anhydres du ciment, ainsi que par une augmentation de la pression osmotique de la solution interstitielle, les résines subissent transitoirement une phase d'expansion au moment où le matériau a déjà pris. Cette expansion de faible amplitude (de l'ordre de 0,12 vol%), résultant d'une diminution de la pression osmotique de la solution suite à l'incorporation de sodium dans les C-S-H, semble suffisante pour détériorer complètement l'enrobé encore peu consolidé à cet instant (fin de prise) et fragilisé par d'autres phénomènes détaillés dans le chapitre 3 (formation de cristaux très massifs de portlandite pouvant atteindre la centaine de μm à l'interface pâte/résine, porosité élevée, formation de C-N-S-H moins cohésifs que les C-S-H se formant dans une pâte de CEM I exempt de résines).

L'expansion des résines dans le matériau fragile pourrait faire apparaître des fissures dont l'ouverture pourrait être accrue par la précipitation des gros cristaux de portlandite à l'interface REI/matrice. Ceci pourrait expliquer la forte variation du volume apparent de l'enrobé.

Un moyen a également été trouvé dans cette partie pour empêcher la détérioration des enrobés de CEM I contenant des résines sous forme Na^+ . Il suffit pour cela de maintenir le matériau pendant les premiers jours de l'hydratation et de relâcher les contraintes générées par le gonflement des résines lorsque le matériau est suffisamment consolidé.

Par conséquent, les pressions de gonflement mesurées pendant plusieurs semaines ou plusieurs mois dans les cellules œdométriques pourraient être la conséquence du gonflement au jeune âge des résines qui ne serait pas mesuré instantanément et qui s'étalerait dans le temps.

2. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA FORME IONIQUE DES REI SUR L'HYDRATATION DU CIMENT CEM I

Cette partie traite de l'influence de la nature des ions (Na^+ et Ca^{2+}) initialement fixés sur les résines sur la stabilité au jeune âge des enrobés à base de CEM I ainsi que sur l'hydratation du liant. L'approche expérimentale est similaire à celle exposée précédemment :

- *mesure de la pression générée par les enrobés lorsque leurs déformations sont empêchées,*
 - *mesure des temps de début et de fin de prise Vicat,*
 - *étude microcalorimétrique de l'hydratation,*
 - *extraction et analyse de la solution interstitielle à différents stades de l'hydratation.*
-

2.1. Matériaux étudiés

Dans cette partie, un nouveau matériau à base de CEM I est étudié : il contient des résines sous forme calcium. Le ciment et les formulations mises en œuvre (Tableau 32 et Tableau 30) restent inchangés.

2.2. Etude des pressions de gonflement

Les pressions générées par un enrobé de CEM I contenant des résines sous forme Ca^{2+} ainsi que par une pâte de CEM I témoin ont été mesurées.

Il est à noter que pour les enrobés contenant les résines sous forme Na^+ et Ca^{2+} , ces pressions ont été mesurées dans les cellules présentées dans la partie 1 du chapitre 3. Concernant la pâte témoin, une cellule de plus grand diamètre (120 mm) que celle utilisée dans les parties précédentes (40 mm) a été utilisée, pour des raisons de disponibilité, afin de multiplier le nombre d'essais. Il s'agit de la même cellule que celle utilisée dans le chapitre 2 pour l'étude des résines. Cependant ici, aucune solution n'a été percolée. Les entrées et sorties de la cellule ont donc été obturées, et les frittés n'ont pas été introduits.

Notons également que les mesures effectuées sont indépendantes des cellules utilisées : un essai sur un enrobé de CEM I contenant des REI sous forme Na^+ a été lancé sur deux cellules de dimensions différentes, et les résultats présentés en Annexe 5 sont quasiment identiques, indiquant ainsi que les comparaisons sont possibles entre les deux cellules.

Les pressions générées par la pâte de CEM I témoin ainsi que par les enrobés de CEM I contenant des résines broyées sous forme Ca^{2+} et Na^+ sont présentées sur la Figure 116. Il est à noter qu'au contraire des enrobés $\{\text{CEM I} + \text{REI-Na}^+\}$ et $\{\text{CEM I} + \text{REI-Ca}^{2+}\}$, une pression initiale d'environ 0,15 MPa a été appliquée en début d'essai sur la pâte de CEM I témoin (après 6 h, le temps que la pâte se solidifie), afin de mesurer les éventuelles contractions de la pâte.

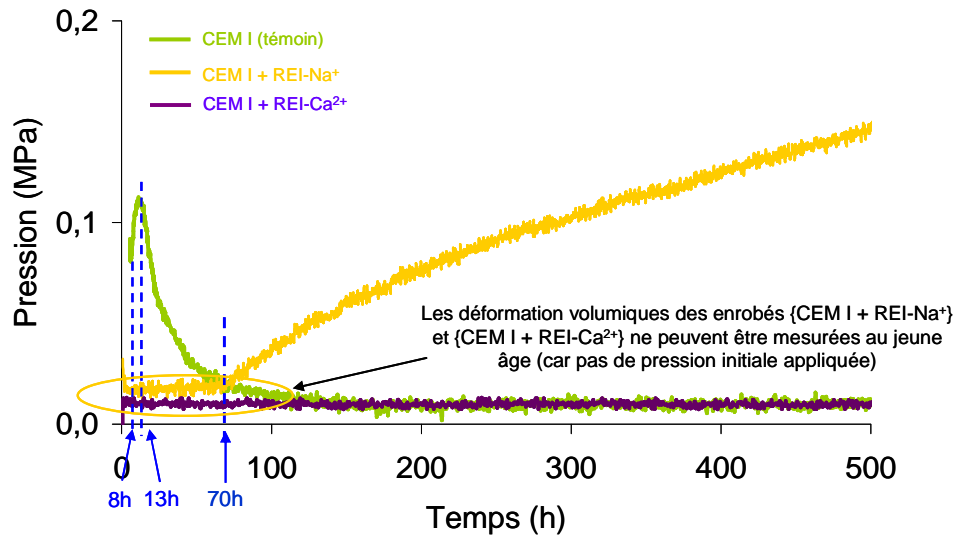


Figure 116 : Suivi des pressions de gonflement exercées par des pâtes de CEM I contenant des résines broyées sous forme Na^+ (courbe jaune) et par une pâte de CEM I témoin (courbe verte).

Dans le cas de la pâte de CEM I témoin, l'application d'une faible pression initiale permet de détecter une première phase de retrait (mesurée de 6 h à 8 h), suivie d'une phase de gonflement de courte durée (de 8 h à 13 h), puis d'une seconde phase de retrait qui se stabilise après une centaine d'heures. Cette phase d'expansion, observée sans résines, pourrait être due aux pressions de cristallisation de la portlandite qui commence à se former à cet instant (Mitani, 2003), (Sant et al., 2011).

Dans le cas des enrobés contenant les résines sous forme Na^+ , cette phase d'expansion est mesurée lors des suivis télémétriques par laser (cf. Figure 102 dans la partie 1 de ce chapitre), mais ne peut être détectée ici car aucune pression initiale n'a été appliquée sur l'échantillon. Celui-ci subissant initialement un retrait, la mesure de pression de gonflement ne peut débuter (70 h) que lorsque la phase d'expansion a déjà commencé et que le gonflement du matériau est suffisant pour compenser le retrait initial.

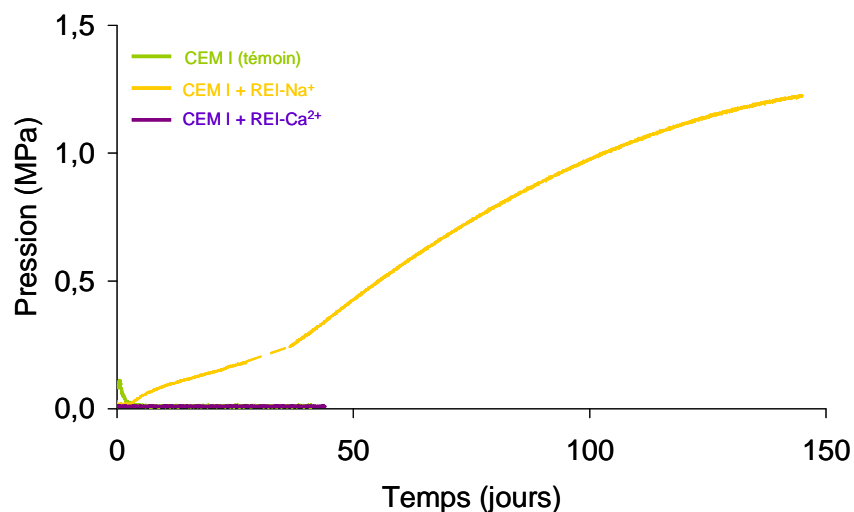


Figure 117 : Suivi des pressions de gonflement exercées par des pâtes de CEM I contenant des résines broyées sous forme Na^+ (courbe jaune) et Ca^{2+} (courbe violette).

Enfin, dans le cas des enrobés de REI sous forme Ca^{2+} , aucune augmentation de pression n'est détectée jusqu'à la fin des mesures (45 jours) (Figure 117).

Par conséquent, aucune augmentation de pression n'est mesurée sur la durée de l'étude (entre 0 et 45 jours) pour l'enrobé {CEM I + REI- Ca^{2+} }, contrairement à l'enrobé {CEM I + REI- Na^+ } pour lequel des pressions de gonflement de l'ordre du mégapascal sont mesurées au bout de 100 jours.

2.3. Cinétique d'hydratation

2.3.1 Prise Vicat

Deux mesures ont été effectuées pour chaque formulation étudiée. Les moyennes des temps de début et de fin de prise mesurés pour les pâtes de CEM I contenant ou non des résines Na^+ et Ca^{2+} sont répertoriées dans le Tableau 43.

Par rapport au témoin sans résines, le début de prise des enrobés de résines sous forme Na^+ est avancé de 30 min et la fin de prise d'environ 3 h. En revanche, la prise du ciment ne semble pas être modifiée lorsque les résines sont sous forme Ca^{2+} .

Tableau 43 : Temps de début et de fin de prise Vicat mesurés pour les pâtes de CEM I contenant ou non des résines sous forme Na^+ et Ca^{2+} ($\pm 0,25$ h).

Composition des pâtes de ciment	Début de prise Vicat (h)	Fin de prise Vicat (h)
CEM I	4	11,25
CEM I + REI- Na^+	3,5	8,5
CEM I + REI- Ca^{2+}	4	12

2.3.2 Evolution des flux de chaleur dégagés au cours de l'hydratation

La Figure 118 présente le flux de chaleur dégagé lors de l'hydratation d'une pâte de ciment CEM I témoin ne contenant pas de résines (courbe verte), et de deux pâtes de ciment CEM I incorporant des résines sous forme sodium (courbe jaune) et calcium (courbe violette).

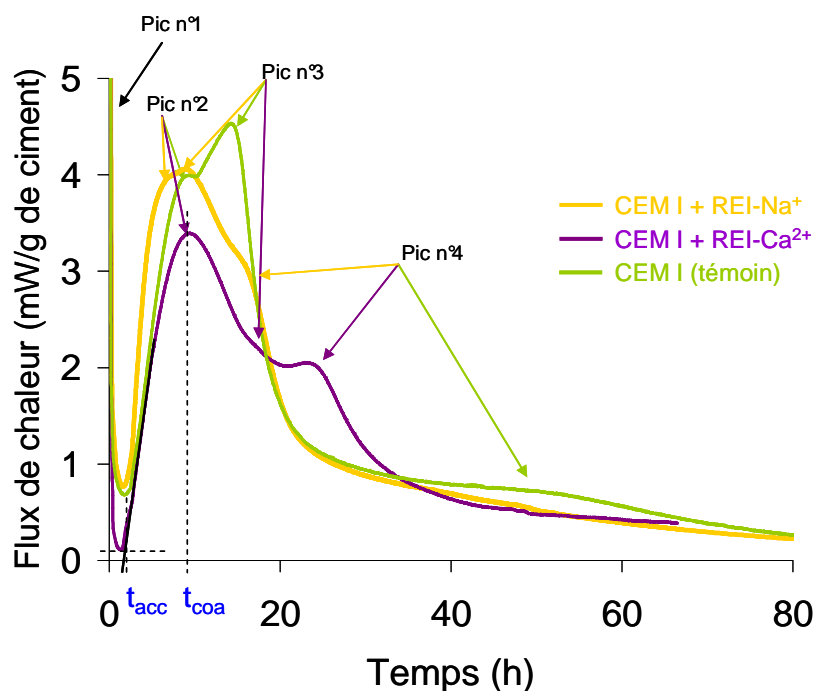


Figure 118 : Flux de chaleur dégagé au cours de l'hydratation de pâtes de CEM I contenant des REI broyées sous forme Na^+ et Ca^{2+} et une pâte de CEM I témoin.

Comme vu dans la partie précédente, il apparaît quatre pics successifs de flux de chaleur plus ou moins déconvolués pour les trois pâtes de ciment.

Une première analyse peut être réalisée à partir du positionnement dans le temps du pic n°2 correspondant à l'hydratation de l'alite.

Le Tableau 44 récapitule les valeurs des 3 paramètres t_{acc} , t_{coa} et Q_{coa} définis sur les (Figure 118) et (Figure 119).

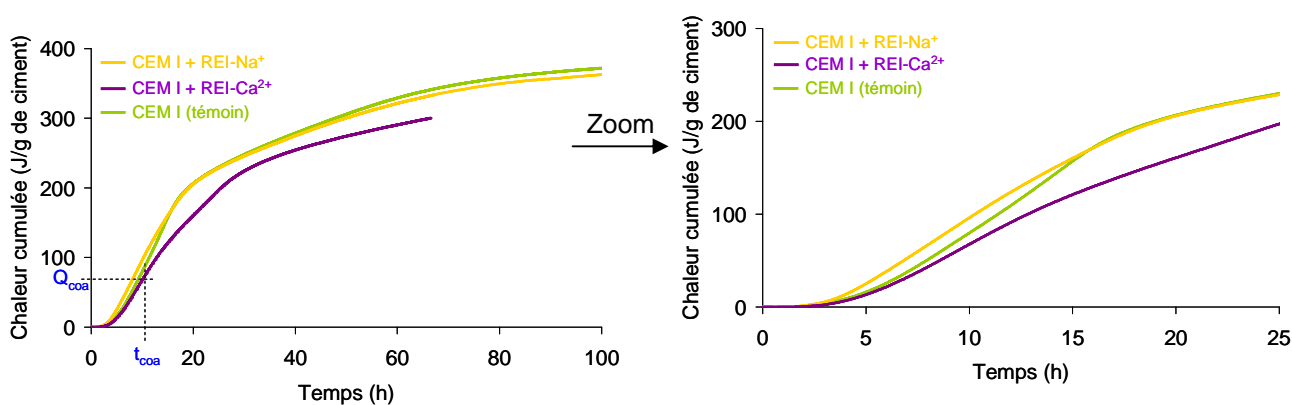


Figure 119 : Chaleur cumulée produite par l'hydratation de pâtes de CEM I contenant ou non des REI broyées sous forme Na^+ et Ca^{2+} .

Tableau 44 : Paramètres définis pour évaluer l'influence de REI broyées sous forme Na^+ et Ca^{2+} sur la cinétique d'hydratation d'une pâte de CEM I.

	t_{acc} (h)	t_{coa} (h)	Chaleur au point d'inflexion (J/g de CEM I)
CEM I	4,2	9,2	68,3
CEM I + REI- Na^+	3,0	7,7	63,1
CEM I + REI- Ca^{2+}	3,8	9,4	60,7

2.3.2.1 Influence des REI sur le temps t_{acc}

L'accélération de l'hydratation intervient plus tôt pour les enrobés de résines que pour la pâte témoin. Cette accélération est d'autant plus marquée lorsque les résines sont sous forme Na^+ .

2.3.2.2 Influence des REI sur le temps t_{coa} et la chaleur de réaction correspondante

Le temps au bout duquel les hydrates commencent à coalescer à la surface des grains de clinker semble être affecté uniquement par la présence de résines sous forme Na^+ (il est avancé d'1h30 environ par rapport au témoin). Pour les résines sous forme calcium, le recouvrement des grains intervient quasiment en même temps que le témoin.

En ce qui concerne la chaleur cumulée atteinte en ce point, elle est plus faible en présence de résines quelle que soit sa forme ionique. On retrouve ici le résultat déjà obtenu dans le chapitre 3 et dans la partie 1 de ce chapitre, à savoir que la quantité d'hydrates formés au moment de la coalescence est inférieure à celle obtenue en l'absence de résines. La même explication que celle citée précédemment peut être avancée ici (quantité de germes plus importants aux premiers instants) (Garrault et al., 2010).

Le positionnement du pic n°3 apporte des informations sur le temps nécessaire à l'épuisement du gypse. A nouveau, l'effet accélérateur des résines sous forme Na^+ est mis en évidence. En revanche, si les résines sont sous forme calcium, l'épuisement de gypse pourrait intervenir un peu après le témoin.

Nous retiendrons de cette étude que l'hydratation du CEM I est accélérée par l'introduction de résines sous forme Na^+ , mais beaucoup moins lorsque les résines sont sous forme calcium.

2.4. Evolution de la composition chimique de la solution interstitielle

De la même façon que dans la partie précédente de ce chapitre, des extractions de solution ont été effectuées sur les pâtes contenant des REI sous forme Ca^{2+} âgées de 1 h à 9 jours et conservées dans des pots hermétiquement fermés à 20°C.

L'évolution des concentrations des ions Ca^{2+} , Na^+ , K^+ et SO_4^{2-} est présentée sur la Figure 120, ainsi que celle de la pression osmotique de la solution calculée avec PHREEQC (Plummer et al., 1988). Le pH des solutions, déterminé avec PHREEQC, est récapitulé dans le Tableau 45 pour chaque formulation.

Tableau 45 : pH des solutions interstitielles de pâtes de CEM I contenant ou non des REI broyées sous forme Na^+ ou Ca^{2+} , calculés à partir des concentrations des ions en solution mesurées entre 1 h et 9 j.

Temps (h)	pH		
	CEM I	CEM I + REI- Na^+	CEM I + REI- Ca^{2+}
1h	13,1	13,1	12,7
8h	13,0	13,1	12,7
10h	13,0	13,2	12,7
30h	13,5	13,5	12,7
9j	13,5	13,5	13,0

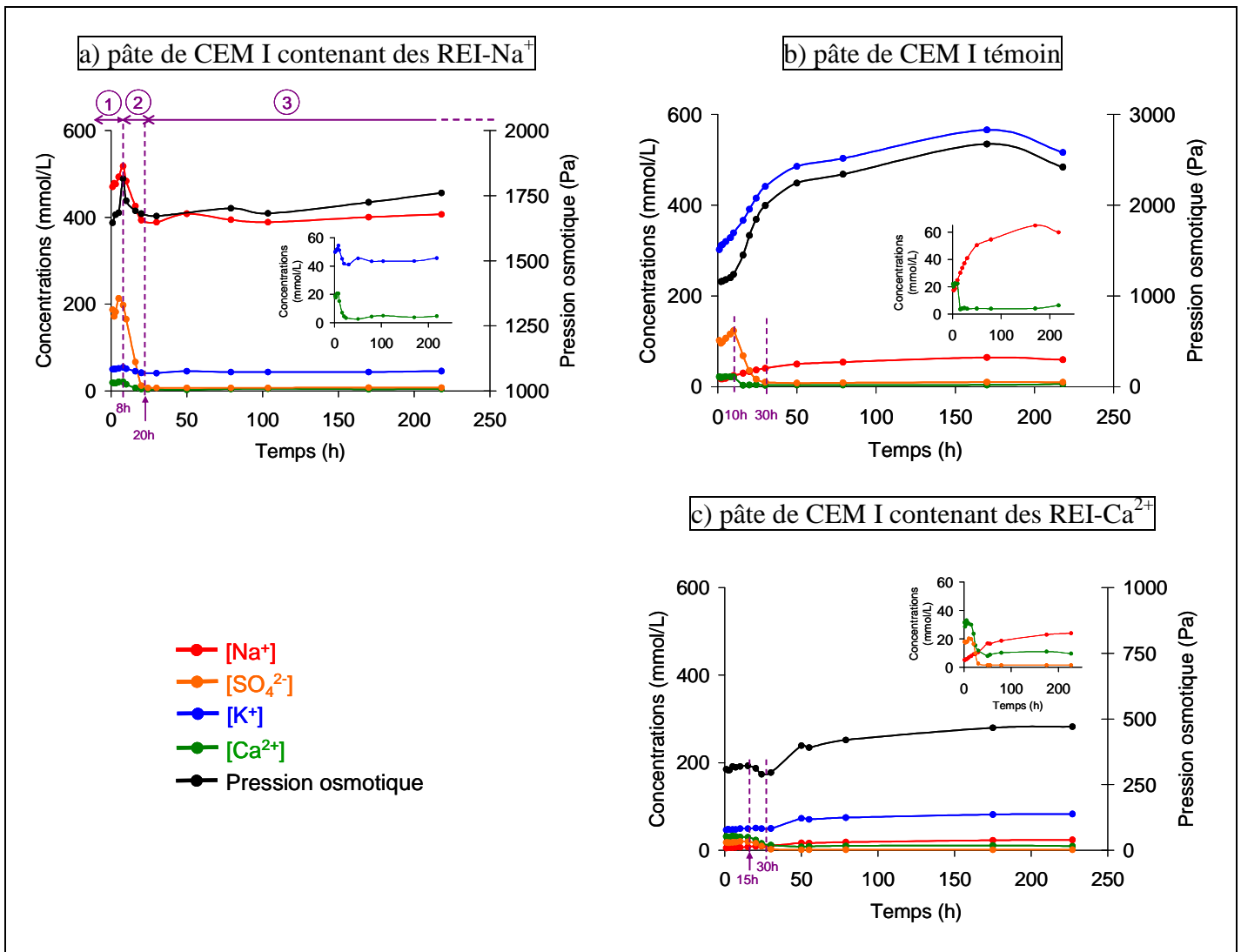


Figure 120 : Evolution en fonction du temps des concentrations en ions Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , et SO_4^{2-} et de la pression osmotique de la solution au cours de l'hydratation d'une pâte de CEM I contenant des REI broyées sous forme (a) Na^+ , (c) Ca^{2+} , et d'une pâte de CEM I témoin (b).

2.4.1 Evolution des concentrations et de la pression osmotique

Dans l'enrobé de résines sous forme calcium, la concentration en potassium de la solution interstitielle n'est pas aussi élevée que celle mesurée pour la pâte de CEM I témoin (46

mmol/L, contre 302 mmol/L pour la pâte témoin à 1 h). Par ailleurs, la concentration en sodium est elle aussi plus faible en présence de résines sous forme calcium qu'en leur absence (5 mmol/L, contre 17 mmol/L pour le témoin à 1 h). Ceci pourrait indiquer la fixation des ions potassium et sodium sur les résines et donc la libération d'ions Ca^{2+} dans la solution. En effet, la concentration en calcium est plus élevée dans l'enrobé de REI sous forme Ca^{2+} (31 mmol/L) que dans l'enrobé témoin (22 mmol/L) à 1 h.

Par ailleurs, les concentrations en sulfates et calcium diminuent à partir de 10 h, comme pour le témoin sans résines. Les concentrations en potassium et sodium ne font qu'augmenter au cours de l'hydratation, contrairement aux pâtes contenant des résines sous forme sodium ou potassium, mais leurs valeurs restent bien inférieures à celles du témoin.

En conclusion, lorsque les REI sont sous forme calcium, les variations de concentration dans la solution interstitielle sont moins importantes que celles observées pour la pâte de CEM I contenant des résines sous forme sodium, et n'entraînent pas de variations importantes de pression osmotique.

2.4.2 Discussion sur les variations volumiques des résines

2.4.2.1 Conséquences des éventuels échanges d'ions

Une estimation de la composition des résines au cours des 9 premiers jours d'hydratation peut être réalisée avec les hypothèses suivantes.

- la quantité d'eau consommée est négligée,
- il est supposé que les cinétiques de dissolution du Na_2O et K_2O du ciment sont les mêmes en l'absence comme en présence de résines.

En effectuant les mêmes raisonnements que pour les enrobés {CEM I + REI- Na^+ } et {CEM I + REI- K^+ }, on peut tracer l'évolution du pourcentage des sites occupés par les différents ions sur les résines au cours de l'hydratation (Figure 121).

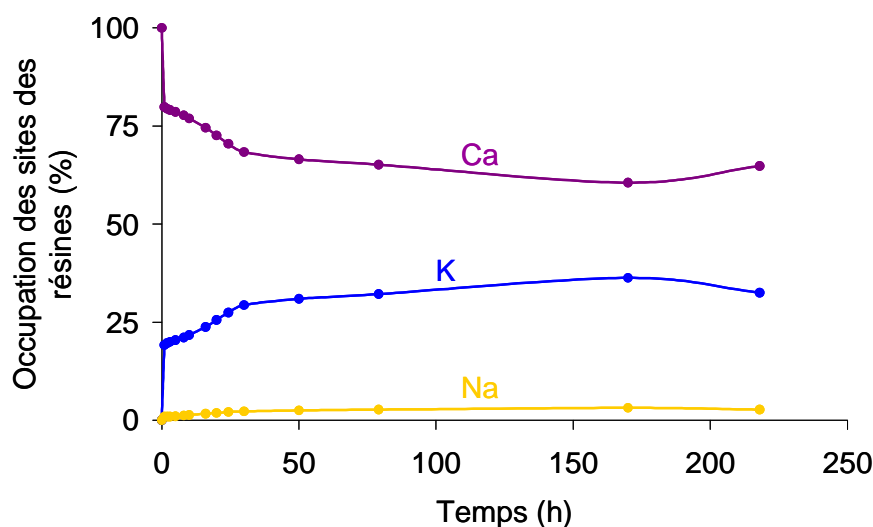


Figure 121 : Occupation des sites des résines au cours de l'hydratation d'une pâte de CEM I contenant des résines sous forme Ca^{2+} .

On constate alors que les résines devraient s'appauvrir en calcium et à contrario s'enrichir en potassium et sodium. La fixation d'une quantité plus importante de potassium que de sodium s'explique par l'affinité plus grande des résines pour le potassium (cf. chapitre 2).

Ces échanges ioniques devraient conduire à une contraction des résines suite à l'échange $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{K}^+$, et à un gonflement suite à l'échange $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2\text{Na}^+$ (cf. chapitre 2). La Figure 122 représente les déformations volumiques des résines attendues suite à ces deux échanges ioniques pris séparément. On observe alors que la résultante s'annule quasiment.

Par conséquent, les échanges ioniques se produisant au cours de l'hydratation d'une pâte de CEM I contenant des résines sous forme calcium ne devraient pas engendrer de variation volumique des résines au sein de l'enrobé sur la durée de l'étude.

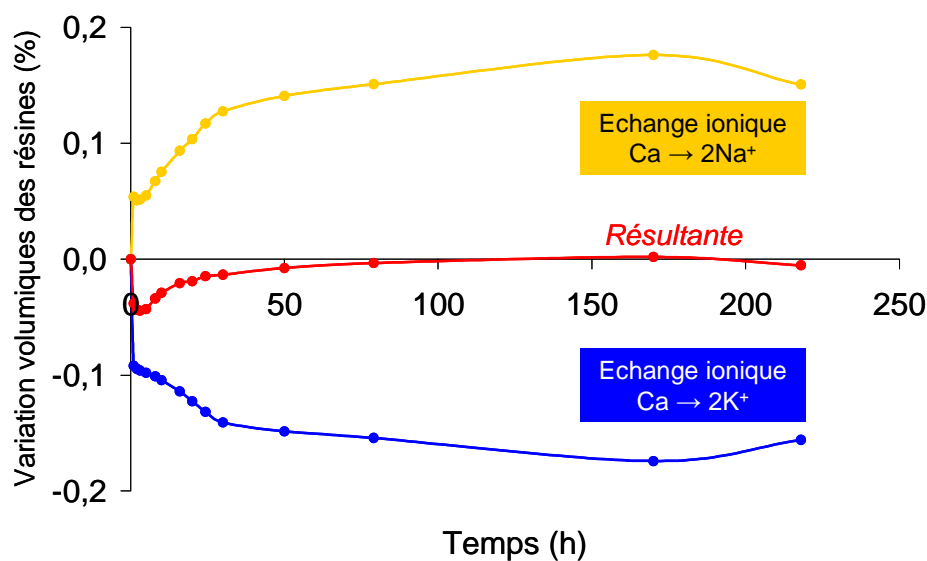


Figure 122 : Variations volumiques des résines attendues dans l'enrobé {CEM I + REI- Ca^{2+} } suite aux échanges ioniques entre les résines initialement sous forme calcium et les ions sodium (courbe jaune) et potassium (courbe bleue) provenant de la dissolution des phases anhydres du clinker.

2.4.2.2 Conséquence des variations de pression osmotique

D'une manière générale, la pression osmotique de la solution interstitielle de l'enrobé de résines sous forme Ca^{2+} varie peu.

- Etape 1 (entre 0 et 15 h) : la pression osmotique augmente. Elle passe de 0 à 321 Pa. Cette augmentation devrait entraîner une diminution du volume des résines de 0,2 %.
- Etape 2 (entre 15 h et 30 h) : la pression osmotique diminue. Elle passe de 321 Pa à 290 Pa. Cette chute de pression osmotique ne devrait induire qu'un très faible gonflement des résines de 0,02 %.
- Etape 3 (à partir de 30 h) : la pression osmotique ré-augmente, ce qui devrait provoquer la contraction des résines.

Par conséquent, les variations de pression osmotique dans la solution interstitielle d'une pâte de CEM I contenant des résines sous forme Ca^{2+} ne devraient pas provoquer de gonflement notable des REI.

Pour conclure, l'absence de gonflement dans les enrobés de CEM I contenant des résines sous forme Ca^{2+} peut s'expliquer par le fait que les échanges ioniques qui ont lieu au cours de l'hydratation ainsi que les variations de pression osmotique de la solution interstitielle n'induisent pas de gonflement significatif des résines.

2.5. Evolution de la minéralogie et de la microstructure

2.5.1 Caractérisation des phases cristallisées par DRX

Une analyse minéralogique de la pâte de CEM I contenant des résines sous forme Ca^{2+} a été effectuée par DRX à échéances fixées sur une période de 30 jours. Les analyses ont été réalisées sur les pâtes cimentaires après arrêt d'hydratation dans l'isopropanol, séchage, broyage et tamisage des poudres à 80 μm (Annexe 2.3).

Les phases détectées sont analogues à celles déjà observées pour les pâtes de CEM I contenant des résines sous forme Na^+ : C_3S , C_2S , C_3A , gypse, portlandite et ettringite.

Leur suivi semi-quantitatif dans les différents matériaux a été effectué au cours du temps à partir de l'évolution de l'aire des pics caractéristiques normalisés par rapport à l'étalon interne (silicium) (Figure 123).

- Entre 1 h et 10 h, la quantité de C_3S est plus faible dans les enrobés de résines que dans la pâte témoin, indiquant ainsi qu'une plus grande quantité de C_3S s'est dissoute. Ce résultat confirme à nouveau l'accélération de l'hydratation par les résines. Cet effet semble cependant moins marqué lorsque les résines sont sous forme calcium.
- En présence de résines, le gypse disparaît plus tôt (aux alentours de 20 h, contre 30 h pour le témoin), ce qui va aussi dans le sens de l'accélération de l'hydratation.
- La présence de résines ne semble pas affecter de manière significative la quantité de portlandite formée. A 30 j, la quantité de portlandite formée est proche pour les trois formulations (quantité de portlandite de « 7,54 » pour la pâte de CEM I témoin, contre « 7,41 » pour la pâte de CEM I contenant des résines sous forme Na^+ et « 7,61 » en présence de résines sous forme Ca^{2+}).

Par conséquent, la forme ionique des résines dans une pâte de CEM I ne semble pas modifier de manière notable la nature des hydrates formés et leur répartition sur la durée de l'étude (entre 1 h et 30 j).

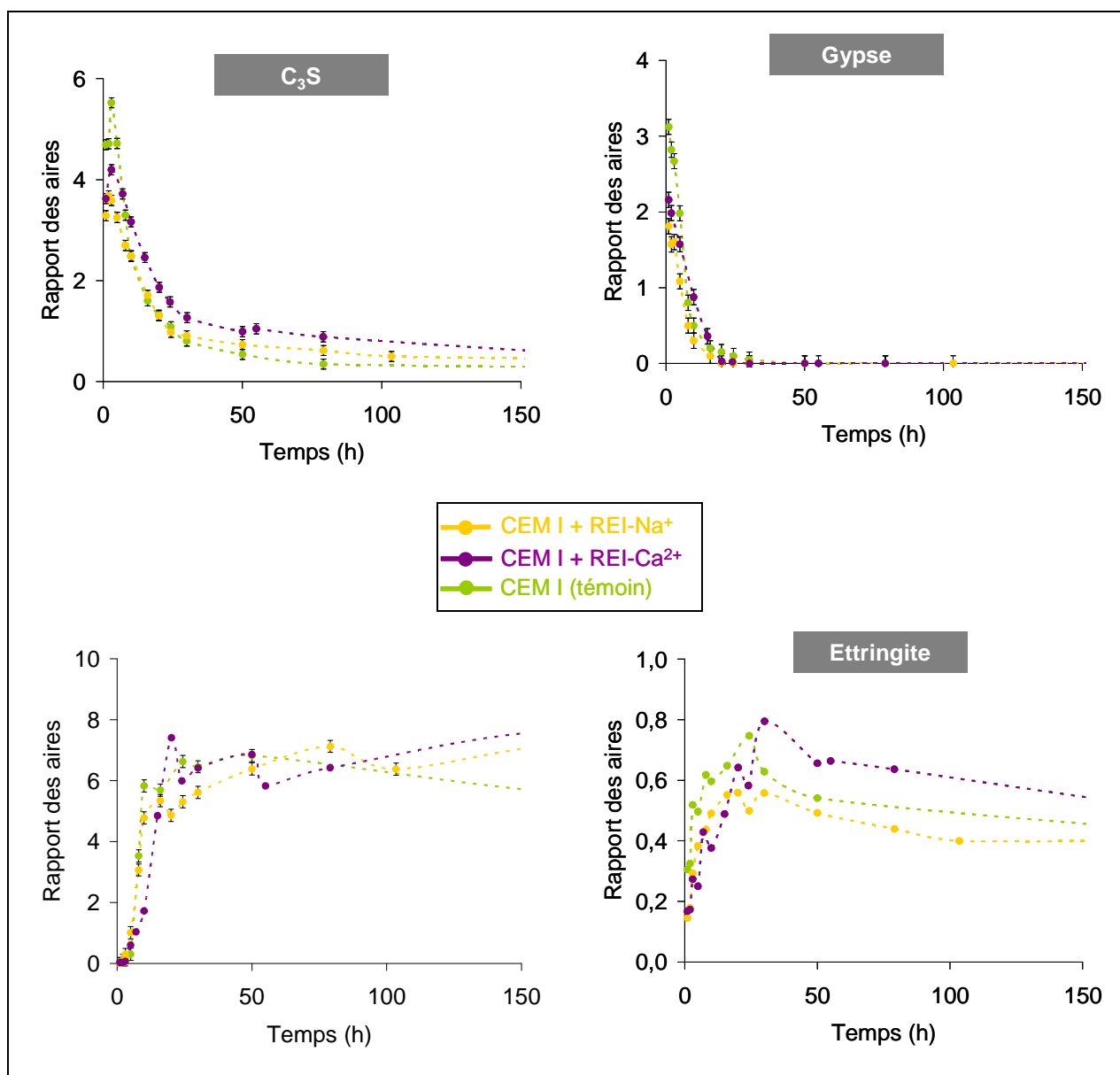


Figure 123 : Evolution des teneurs en C_3S , gypse, portlandite et ettringite en fonction du temps lors de l'hydratation d'une pâte de CEM I témoin (points verts), et de pâtes de CEM I contenant des REI broyées sous forme Na^+ (points jaunes) et Ca^{2+} (points violets).

2.5.2 Quelle est l'influence des résines sur la localisation et la morphologie des hydrates formés ?

Afin de déterminer si la forme ionique des résines a une influence sur la morphologie des hydrates formés, des observations ont été effectuées sur des fractures de pâtes de CEM I contenant des résines sous forme Ca^{2+} âgées de 2 mois, puis comparées à celles effectuées sur les pâtes de CEM I contenant des résines sous forme Na^+ (Figure 124).

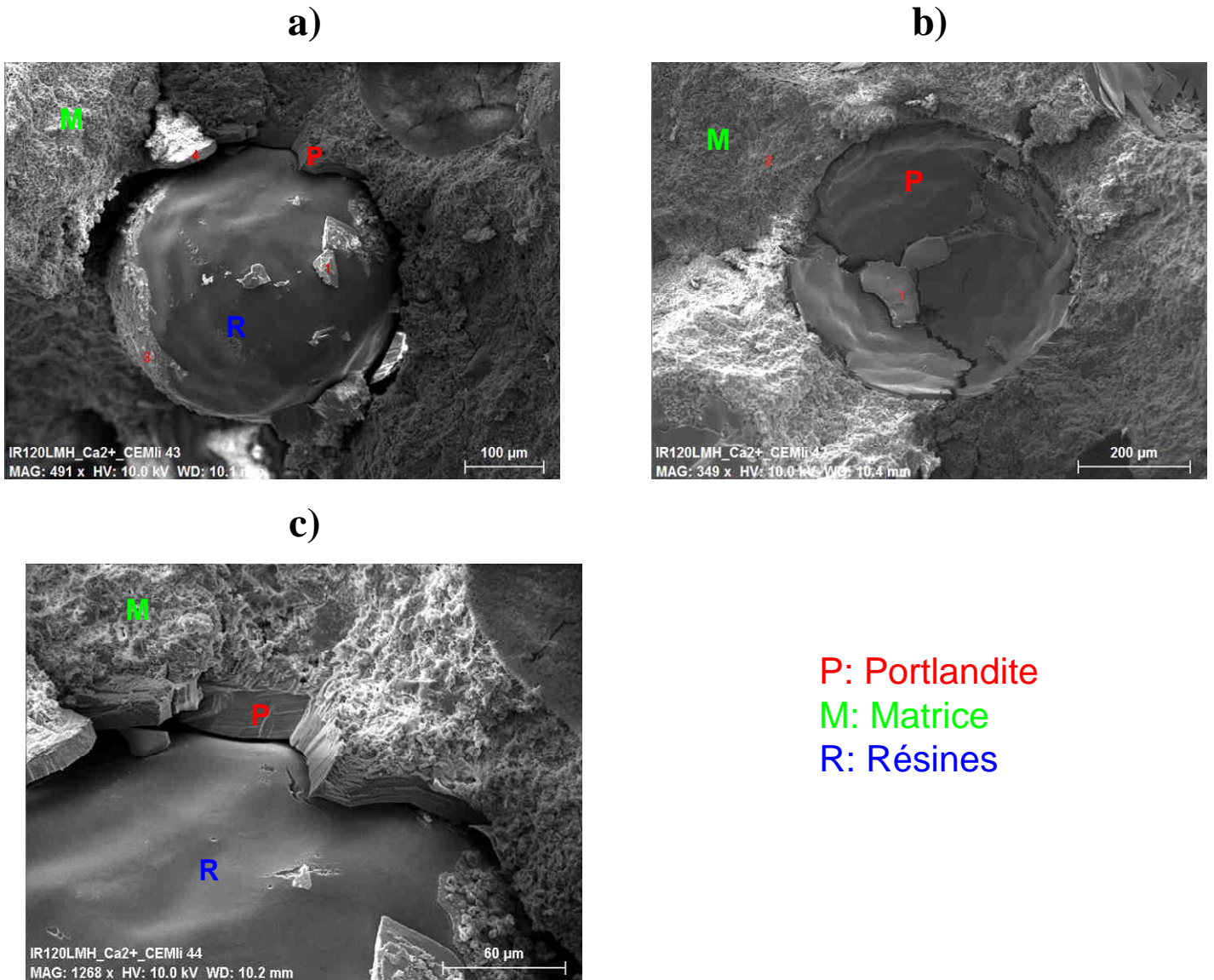


Figure 124 : Images MEB (électrons secondaires) sur des fractures de pâtes de CEM I contenant des REI billes initialement sous forme Ca^{2+} à 2 mois d'hydratation (mode high vacuum), (a) bille de résine - on aperçoit des cristaux de portlandite entre le bille et la matrice et les hydrates précipités sur la bille, (b) « coquille » de portlandite située dans un « cratère » où se situait une bille de résine, (c) Visualisation de l'interface REI/matrice où l'on aperçoit la « croûte » de portlandite.

Comme pour les enrobés de CEM I contenant des résines billes sous forme Na^+ :

- des cristaux de portlandite se forment à l'interface pâte/résine,
- des hydrates (C-S-H et portlandite) précipitent sur la surface des résines.

La matrice semble être constituée des mêmes hydrates, à savoir C-S-H, portlandite, et ettringite.

La principale différence avec les enrobés {CEM I + REI- Na^+ } concerne la morphologie des cristaux de portlandite formés. En présence de résines sous forme calcium, il se formerait plutôt une « coquille » continue de faible épaisseur ($\sim 40 \mu\text{m}$) autour des grains de résines, alors qu'en présence de résines sous forme sodium, il se forme des cristaux massifs ($\sim 100 \mu\text{m}$) dans l'auréole de transition pâte / résine.

2.6. Conclusions

Les enrobés de résines sous forme calcium présentent une stabilité dimensionnelle très supérieure à celle des enrobés de résines sous forme sodium. Ce résultat justifie le prétraitement à la chaux souvent appliqué aux résines cationiques avant leur cimentation dans les procédés industriels (Guerrand and Dupuis, 1998). Cependant, l'hypothèse généralement avancée selon laquelle le prétraitement calcique permet de saturer les résines sous forme calcium et d'éviter les échanges ioniques ultérieurs dans la matrice cimentaire est réfutée par nos observations. Même si les résines sont sous forme calcium, des échanges ioniques se produisent avec les ions Na^+ et K^+ apportés par le ciment, mais ils induisent des variations dimensionnelles opposées (Figure 122) dont la résultante s'annule. Par ailleurs, les échanges ioniques restent limités, si bien que les variations de pression osmotique qu'ils engendrent sont faibles, de même que les variations volumiques de résines, ce qui explique la bonne stabilité de l'enrobé.

Une schématisation de l'évolution chimique et dimensionnelle des variations dimensionnelles des résines dans les deux enrobés est présentée sur la Figure 125.

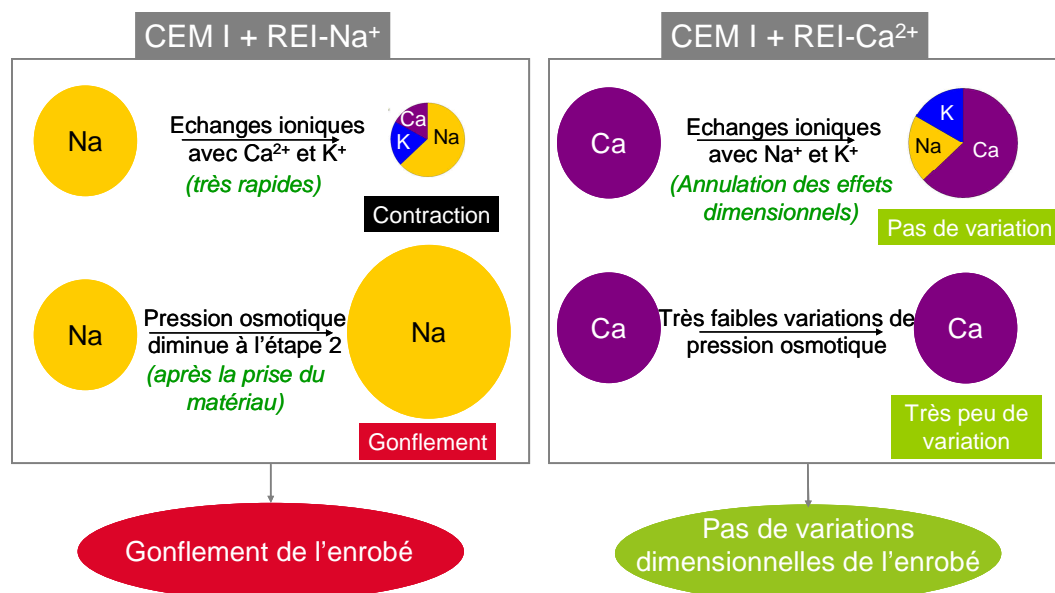


Figure 125 : Schématisation des phénomènes à l'origine des variations dimensionnelles des résines dans les premiers jours d'hydratation de deux enrobés à base de ciment portland CEM I contenant des résines sous deux formes ioniques différentes : Na^+ et Ca^{2+} .

3. ETUDE DE L'INFLUENCE DE REI SOUS FORME Na⁺ SUR L'HYDRATATION DU CEM III/C

Cette dernière partie concerne l'étude de l'hydratation d'enrobés de résines sous forme Na⁺ préparés à partir de ciment contenant une forte teneur en laitier (CEM III/C). Pour cela, l'influence des résines sur la cinétique d'hydratation, la composition de la solution interstitielle, l'assemblage minéralogique du solide et la microstructure est déterminée. Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus pour une pâte de CEM III/C témoin (sans résines), mais aussi à ceux présentés antérieurement pour des enrobés à base de CEM I afin de répondre à la question suivante :

Pourquoi les enrobés de résines à base de ciment CEM III/C ne présentent-ils aucun gonflement, contrairement à ceux à base de ciment CEM I ?

3.1. Matériaux étudiés

Dans cette partie, deux matériaux à base de CEM III/C ont été étudiés : un matériau contenant des résines sous forme Na⁺ (Tableau 46), et une pâte de CEM III/C sans résines (Tableau 47). Ils ont le même rapport E/C effectif (calculé à partir de l'eau effectivement disponible pour l'hydratation – Annexe 1.1)

Tableau 46 : Formulations associées aux pâtes de CEM III/C contenant des résines (quelle que soit leur forme ionique et leur granularité).

	Densité	Masse pour 100 g d'enrobé (g)	Volume pour 100 g d'enrobé (cm ³)	E/C « total »*	E/C « effectif »**
CEM III/C	2,91	49,44	16,99	0,80	0,53
Eau	1	39,56	39,56		
Résines sèches	1,09	11,00	10,09		

*E/C « total » comprend l'eau contenue dans les résines et l'eau complémentaire à ajouter. **E/C « effectif » ne comprend pas l'eau contenue dans les résines (calculée en supposant un extrait sec de 45 %).

Tableau 47 : Formulation associée aux pâtes de CEM III/C témoin.

	Densité	Masse pour 100g d'enrobé (g)	Volume pour 100g d'enrobé (cm ³)	E/C
CEM III/C	2,91	65,44	22,49	0,53
Eau	1	34,56	34,56	

Le ciment CEM III/C utilisé dans cette étude est fourni par la société Calcia et fabriqué dans l'usine de Rombas.

Les proportions massiques des constituants de ce ciment sont répertoriées dans le Tableau 48, les compositions chimiques élémentaires déterminées par fluorescence X sont consignées dans le Tableau 49, et les phases principales du clinker (identique à celui du CEM I utilisé dans la première partie de ce chapitre) sont regroupées dans le Tableau 50.

Tableau 48 : Pourcentages massiques des constituants du ciment CEM III/C - valeurs données par le cimentier Calcia.

	Laitier	Clinker	Anhydrite
CEM III/C	80,5	14,2	5,2

Tableau 49 : Composition chimique du CEM III/C déterminée par fluorescence X (en pourcentage massique).

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅
Concentration massique d'oxyde (%)	45,1	32,0	10,3	0,8	2,9	0,55	0,18	6,1	0,4	0,5	0,1

Tableau 50 : Composition du clinker commun aux ciments CEM I et CEM III/C (valeurs données par le cimentier Calcia) utilisés dans la thèse.

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
66	13	11	7

Pour notre problématique de conditionnement de résines cationiques, le CEM III/C se distingue du CEM I par la présence :

- d'une forte teneur en laitier,
- de teneurs en potassium et sodium réduites,
- d'anhydrite en remplacement du gypse.

3.2. Etude de la stabilité des enrobés de résines

Les pressions générées par un enrobé de CEM III/C contenant des résines sous forme Na⁺ ont été mesurées sur une période de 20 jours (Figure 126).

Aucun gonflement n'a été détecté. Ce résultat confirme les observations souvent faites dans la littérature : aucune expansion n'est observée lorsqu'on cimente des résines sous forme sodium avec un ciment à haute teneur en laitier tel qu'un ciment CEM III/C, contrairement au ciment CEM I pour lequel de fortes expansions sont obtenues.

Remarque : Une mesure de pression de gonflement a également été réalisée sur 5 mois sur un enrobé de CEM III/C contenant un mélange de résines broyées cationiques et anioniques sous forme Na⁺/NO₃⁻. Les résultats présentés en Annexe 5 montrent une courte période de gonflement entre 3 h et 20 h : la pression augmente de 0,08 MPa pendant cette période puis diminue.

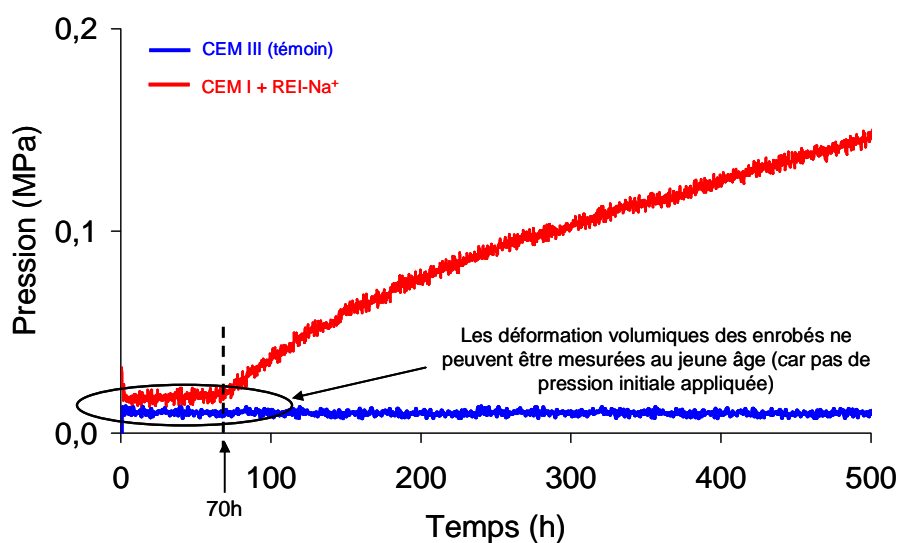


Figure 126 : Suivi des pressions de gonflement exercées par des enrobés à base de CEM III/C (courbe bleue) et CEM I (courbe rouge) contenant des résines broyées sous forme Na^+ .

3.3. Cinétique d'hydratation

3.3.1 Prise Vicat

Deux mesures de prise Vicat ont été effectuées pour les enrobés de CEM III/C contenant ou non des résines sous forme Na^+ . Les temps de début et de fin de prise moyens sont répertoriés dans le Tableau 34. En présence de REI- Na^+ , ils sont respectivement avancés de 30 min et 1 h par rapport à la pâte témoin.

Tableau 51 : Temps de début et de fin de prise Vicat mesurés pour les pâtes de CEM III/C contenant ou non des résines sous forme Na^+ ($\pm 0,25$ h).

Matériau	Début de prise Vicat (h)	Fin de prise Vicat (h)
CEM III/C	6,5	31
CEM III/C + REI- Na^+	6	30

Il est à noter que la prise des matériaux à base de CEM III/C se fait beaucoup plus lentement que celle des enrobés à base de CEM I (Figure 127). Ceci s'explique par la faible quantité de clinker dans le ciment CEM III/C.

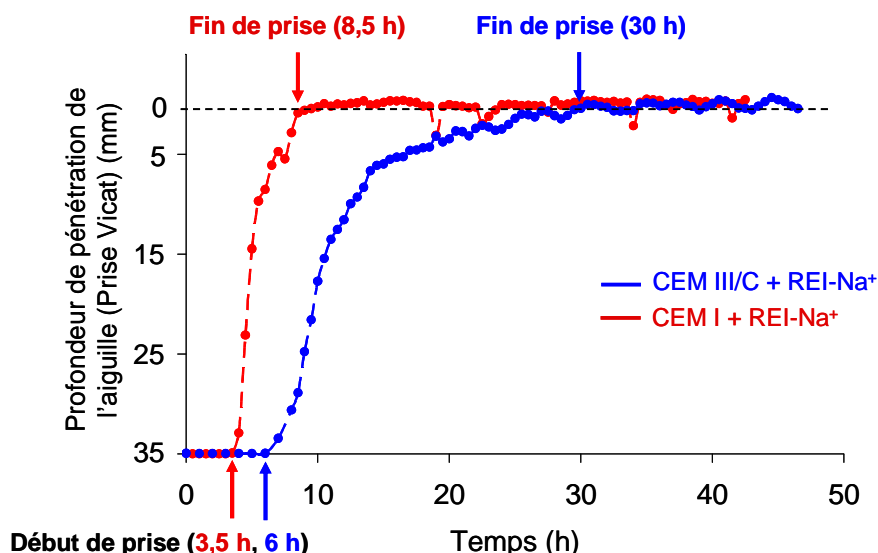


Figure 127 : Mesure des temps de prise Vicat des pâtes de CEM I et CEM III/C contenant des REI broyées sous forme Na^+ .

3.3.2 Evolution des flux de chaleur dégagés au cours de l'hydratation

La Figure 128 présente le flux de chaleur dégagé lors de l'hydratation des deux pâtes cimentaires : la pâte de ciment CEM III/C témoin ne contenant pas de résines, et celle incorporant des résines sous forme sodium.

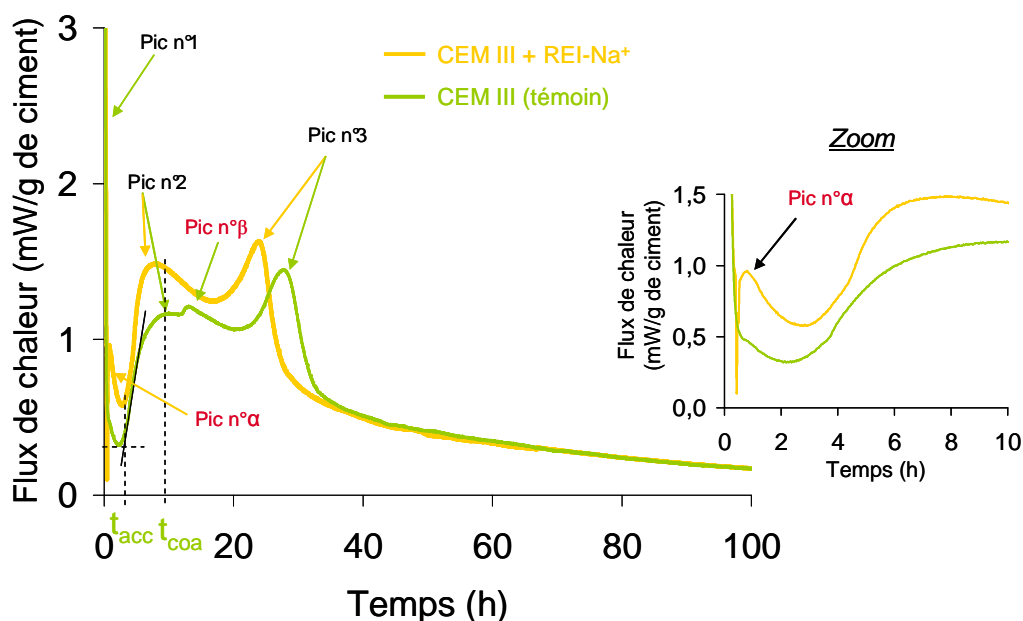


Figure 128 : Flux de chaleur dégagé au cours de l'hydratation de pâtes de CEM III/C contenant (courbe jaune) ou non (courbe verte) des REI broyées sous forme Na^+ .

Avant de décrire plus précisément l'allure des courbes, on remarque d'abord deux premières différences par rapport aux courbes de flux de chaleur obtenues avec le CEM I (Figure 129) : les flux obtenus avec le CEM III/C sont plus faibles en intensité et la production de chaleur est plus étalée dans le temps. Ceci peut s'expliquer par une réactivité moindre du CEM III/C qui contient seulement 14,22 % de clinker, contre 94 % pour le CEM I.

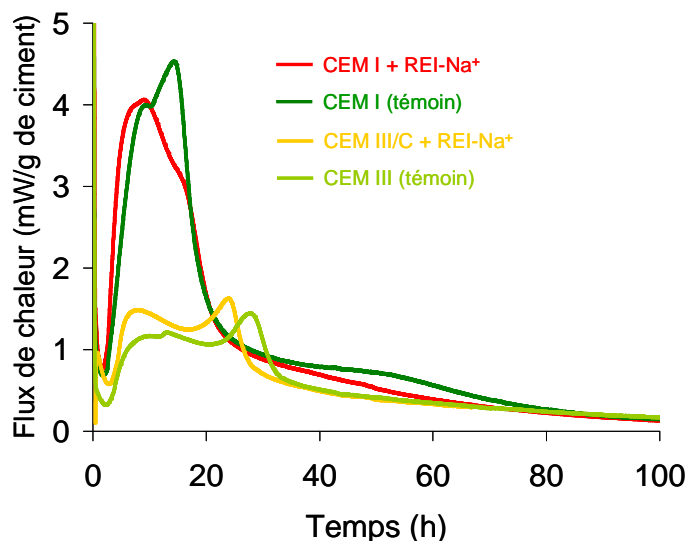


Figure 129 : Flux de chaleur dégagé au cours de l'hydratation de pâtes de CEM I et CEM III/C contenant ou non des REI broyées sous forme Na^+ .

L'origine des différents pics de flux de chaleur peut être expliquée à partir des travaux réalisés dans la thèse de Chao (Chao, 2007), dans laquelle l'impact de différentes additions minérales (et notamment du laitier) a été étudié par microcalorimétrie isotherme.

Trois pics successifs de flux de chaleur sont distingués.

Les deux premiers pics (pics n° 1 et 2 sur la Figure 128) peuvent être expliqués de la même façon que pour le CEM I :

- Le premier est dû au mouillage des grains au début de la dissolution des constituants anhydres, et à la germination des premiers hydrates,
- le deuxième est principalement lié à l'hydratation de l'alite du clinker.

En revanche, l'origine du pic n° 3 n'est pas clairement identifiée. Sa présence serait due soit à l'hydratation du laitier contenu dans le CEM III/C, soit à la réaction des phases aluminates (Pane and Hansen, 2005), (Kocaba, 2009).

Il en est de même des pics α (en présence de résines sous forme Na^+) et β (en l'absence de résines). L'apparition d'un pic α avant celui de l'accélération de l'hydratation (pic n°2) a déjà été observée dans de précédentes études, notamment lorsque du laitier est activé avec de l'hydroxyde de sodium (Shi and Day, 1995). Cependant, les processus qui lui sont associés ne sont pas clairement élucidés.

L'origine des pics n'étant pas clairement établie, seule une analyse globale de l'influence des résines sur la cinétique d'hydratation du CEM III/C a été réalisée. La comparaison des courbes de chaleur cumulée obtenues avec et sans résines montre que ces dernières accélèrent faiblement l'hydratation (Figure 130). L'accélération se traduit également par l'avancement du pic n°3 en présence de résines (flux maximum à 24 h, contre 28 h pour le témoin).

L'identification de chaque pic n'étant pas précisément définie, il n'est pas possible de déterminer les paramètres t_{acc} , t_{coa} et Q_{coa} utilisés dans les études précédentes (enrobés à base de C_3S et de CEM I) pour étudier la cinétique d'hydratation.

Notons cependant, que tout comme pour l'étude réalisée sur les pâtes de C_3S et de CEM I, la présence de résines sous forme Na^+ semble accélérer l'hydratation du CEM III/C. Le pic n°3 dans l'enrobé {CEM III/C + REI- Na^+ } apparaît en effet avant celui dans la pâte témoin. Le maximum du pic est atteint à 24 h en présence de résines contre 28 h pour le témoin.

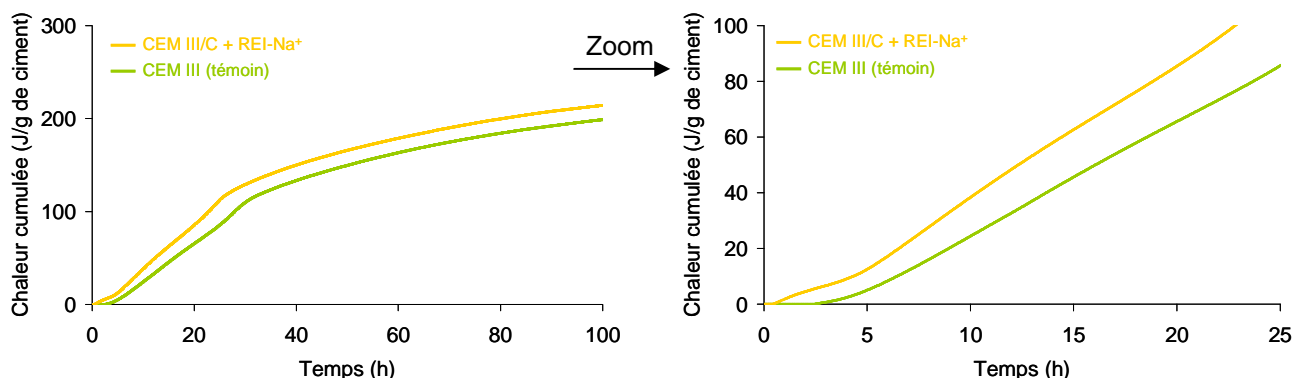


Figure 130 : Chaleur cumulée produite par l'hydratation de pâtes de CEM III/C contenant (courbe jaune) ou non (courbe verte) des REI broyées sous forme Na^+ .

3.4. Evolution de la composition chimique de la solution interstitielle

Des extractions de solution ont été effectuées sur les pâtes de CEM III/C contenant ou non des REI sous forme Na^+ âgées de 1 h à 8 jours et conservées en sac étanche à température ambiante.

Les évolutions des concentrations des ions Ca^{2+} , Na^+ , K^+ et SO_4^{2-} dans les solutions extraites de ces deux pâtes sont présentées sur les Figure 131-a et Figure 131-b et comparées à celles obtenues avec le CEM I (Figure 131-c et Figure 131-d.).

La pression osmotique des solutions extraites et le pH des solutions extraites ont été calculées à l'aide du logiciel PHREEQC (Figure 131, Tableau 52).

Tableau 52 : Valeurs de pH, calculées avec PHREEQC, des solutions interstitielles de pâtes de CEM III/C contenant ou non des résines broyées sous forme Na^+ , à partir des concentrations des ions en solution mesurées entre 1 h et 8 j.

Temps (h)	pH (calculés avec Phreeqc)	
	CEM III/C	CEM III/C + REI- Na^+
1h	12,7	13,0
8h	12,7	13,1
10h	12,7	13,1
30h	12,8	13,3
8j	13,0	13,3

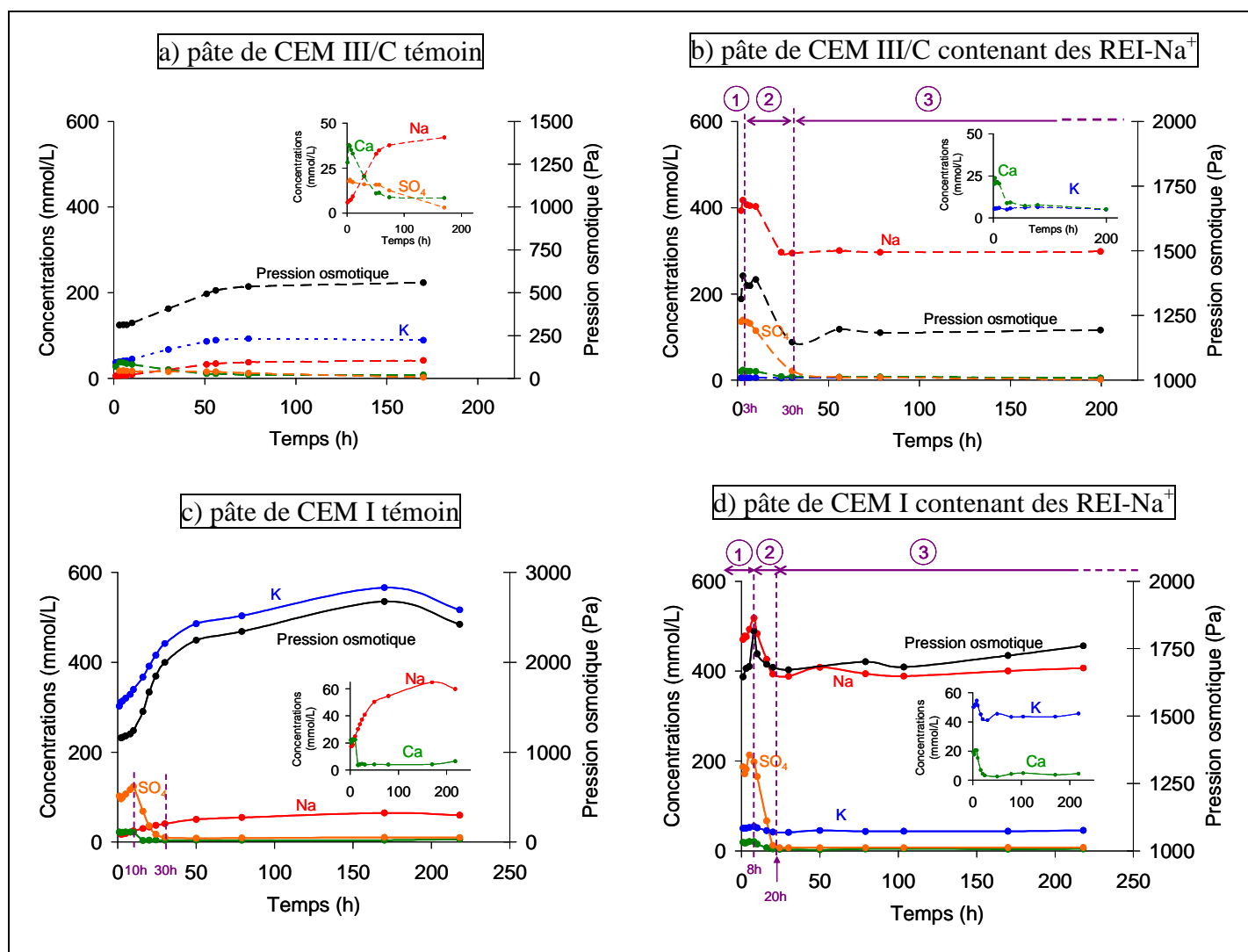


Figure 131 : Evolution en fonction du temps des concentrations en ions Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , et SO_4^{2-} et de la pression osmotique de la solution au cours de l'hydratation de pâtes de CEM III/C contenant (b) ou non (a) des REI broyées sous forme Na^+ , et de pâtes de CEM I contenant (d) ou non (c) des REI broyées sous forme Na^+ .

3.4.1 Evolution des concentrations et de la pression osmotique de la solution

En présence de résines sous forme Na^+ (Figure 131-b), il apparaît trois étapes présentant des points communs avec celles observées dans les pâtes de CEM I contenant ces mêmes résines.

➤ Etape 1 (entre 0 et 3 h)

- La concentration en sodium augmente rapidement, par suite de la dissolution du Na_2O initialement présent dans le ciment (Tableau 49, et Figure 131-b) mais surtout de la libération de 31 % (calculé dans le § 3.4.2.1 ci-après) du sodium initialement fixé sur les résines.
- Les concentrations en potassium et calcium sont plus faibles que celles mesurées dans les solutions extraites de la pâte de CEM III/C témoin, indiquant certainement une fixation de ces ions sur les résines.

- La concentration d'ions sulfate augmente et atteint une valeur maximale (140 mmol/L) beaucoup plus élevée que celle mesurée dans la solution extraite de la pâte de CEM III/C témoin (18 mmol/L). Ceci témoigne d'une dissolution rapide de l'anhydrite, les ions sulfate participant à l'électroneutralité de la solution, et les ions calcium pouvant, au moins en partie, être fixés sur les résines.
- La pression osmotique augmente pendant cette période. Elle passe en effet de 0 à 1400 Pa.

Il existe cependant des différences par rapport à l'enrobé de CEM I :

- la durée de cette 1^{ère} période est plus courte (3 h, contre 8 h pour le matériau à base de CEM I),
- l'augmentation de pression osmotique est moins importante (1400 Pa, contre 1815 Pa pour l'enrobé de CEM I).

➤ Etape 2 (entre 3 h et 30 h)

Comme pour l'enrobé à base de CEM I, les concentrations en Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} et Ca^{2+} de la solution interstitielle diminuent, de même que la pression osmotique. Cependant, la chute de cette dernière est plus importante (256 Pa, contre 145 Pa pour l'enrobé de CEM I).

Enfin, il est à noter que l'épuisement des sulfates dans l'enrobé de CEM III/C est plus rapide en présence de résines qu'en leur absence.

➤ Etape 3 (de 30 h à la fin des mesures 8 j)

Dans cette dernière étape, les concentrations ainsi que la pression osmotique semblent ne plus évoluer significativement, de la même manière que dans l'enrobé à base de CEM I.

3.4.2 Discussion sur les variations volumiques des résines

3.4.2.1 Conséquences des éventuels échanges d'ions

Une estimation de la composition des résines peu après 3 h d'hydratation peut être réalisée avec les hypothèses suivantes (Tableau 53) :

- la quantité d'eau consommée pendant les 3 premières heures d'hydratation est négligée,
- il est supposé que les cinétiques de dissolution du Na_2O et K_2O du ciment sont les mêmes en l'absence comme en présence de résines.

A 3 h, 69 % des sites des résines de l'enrobé {CEM III/C + REI- Na^+ } seraient occupés par les ions Na^+ , 28 % par les ions Ca^{2+} et 3 % par les ions K^+ .

Tableau 53 : Données et calculs permettant d'estimer la composition des résines au bout de 3 h d'hydratation dans 100 g d'enrobé à base de CEM III/C contenant des résines initialement sous forme Na^+ .

3 h	Pâte de CEM I + REI- Na^+		Pâte de CEM III/C témoin		Na maximal des REI pouvant être libéré en solution	Dédution du Na fixé sur les résines	Dédution du K fixé sur les résines	Quantité d'ions monovalents résiduels
	Na dosé en solution	K dosé en solution	Na dosé en solution	K dosé en solution				
Quantité (mmol)	16,5	0,2	0,3	1,6	52,8	36,6	1,4	14,8
Détail des calculs	$= [\text{Na}^+] * V_{\text{eau}}$	$= [\text{K}^+] * V_{\text{eau}}$	$= [\text{Na}^+] * V_{\text{eau}}$	$= [\text{K}^+] * V_{\text{eau}}$	$= *CE \times m_{\text{REI sèches}}$	$= 52,8 - (16,5 - 0,3)$	$= 1,6 - 0,2$	$= 52,8 - 36,6 - 1,4$

*CE : Capacité d'échange des résines (4,8 mméq/g de REI sèches), $m_{\text{REI sèches}} = 11$ g, $V_{\text{eau}} = 0,0396$ L.

Notons que les résines fixent plus de calcium que de potassium, au contraire des résines de l'enrobé à base de CEM I (cf. partie 1 du chapitre 4). Ceci peut s'expliquer par une concentration plus faible de potassium en solution dans le cas du CEM III/C.

Compte tenu de ces échanges ioniques, on s'attend à une contraction des résines dans cette première étape (cf. chapitre 2), qui pourrait atteindre 1,75 %.

Au cours des étapes 2 et 3 (entre 3 h et 8 j), il n'est pas possible de connaître l'évolution de la composition des résines, car nous ne connaissons ni l'avancement de la réaction, ni le devenir du potassium qui disparaît de la solution. Deux possibilités sont envisagées.

- Soit le sodium se re-fixe sur les résines, et dans ce cas du potassium et/ou du calcium sont libérés en solution. Ces échanges s'accompagnent d'un gonflement des résines.
- Soit le sodium est consommé par les hydrates comme c'est le cas dans les enrobés à base de C_3S et de CEM I. Les résines devraient alors poursuivre leur contraction si elles continuent à fixer du potassium et/ou du calcium.

3.4.2.2 Conséquences des variations de pression osmotique

Comme dans le cas des enrobés de CEM I contenant les résines sous forme Na^+ , l'évolution de la pression osmotique suit quasiment celle de la concentration en sodium.

Trois étapes se dégagent donc, chacune d'elles s'accompagnant de variations dimensionnelles des résines (cf. chapitre 2).

- Etape 1 (entre 0 et 3 h) : la pression osmotique augmente de 1400 Pa, ce qui devrait conduire à une diminution du volume des résines de 1,02 %.
- Etape 2 (entre 3 h et 30 h) : la pression osmotique diminue de 256 Pa, ce qui devrait provoquer un gonflement des résines de 0,19 %.
- Etape 3 (entre 30 h et 8 j) : la pression osmotique ne varie pas, ce qui devrait conduire à une stabilisation des résines dans cette étape.

Pour conclure, dans les enrobés à base de CEM III/C, on devrait s'attendre à une contraction des résines de 2,77 % entre 0 et 3 h suite à l'augmentation de pression osmotique de la solution externe aux résines et aux échanges entre les ions Na^+ et les ions K^+ et Ca^{2+} provenant de la dissolution des phases anhydres du clinker. Puis, la diminution de la pression osmotique devrait conduire à une expansion des résines de 0,19 %.

3.4.2.3 Comparaison des déformations volumiques attendues pour les résines initialement sous forme Na^+ dans les enrobés à base de CEM I et de CEM III/C

D'après l'étude de l'évolution de la composition de la solution interstitielle des enrobés à base de CEM I et CEM III/C, les variations volumiques des résines au cours de l'hydratation devraient être très proches dans les deux matériaux (Tableau 54). Ce résultat ne permet donc pas d'expliquer à lui seul les différences d'expansion présentées par les deux enrobés.

Tableau 54 : Comparaison des déformations volumiques attendues pour les résines initialement sous forme Na^+ dans les enrobés à base de CEM I et de CEM III/C.

Etape	Liant	Temps	Variations volumiques attendues pour les résines*		
			Par suite d'échanges ioniques	Par suite de variations de pression osmotique de la solution externe	Total
Etape 1	CEM I	Entre 0 et 8 h	- 2,2 %	- 1,3 %	- 3,5 %
	CEM III/C	Entre 0 et 3 h	- 1,7 %	- 1,0 %	- 2,7 %
Etape 2	CEM I	Entre 8 h et 20 h	Contraction	+ 0,1 %	< + 0,1 %
	CEM III/C	Entre 3 h et 30 h	Contraction	+ 0,2 %	< + 0,2 %

**Variation volumique des résines en pourcentage par rapport à leur volume initial avant chaque étape*

3.5. Evolution de la minéralogie et de la microstructure

3.5.1 Caractérisation des phases cristallisées par diffraction des rayons X

L'analyse minéralogique d'une pâte de CEM III/C contenant des résines broyées sous forme Na^+ a été effectuée par DRX à échéances fixées sur une période de 10 jours. L'analyse a également été réalisée sur la pâte témoin. Les diffractogrammes X obtenus pour l'enrobé {CEM III/C + REI- Na^+ } sont présentés sur la Figure 132.

L'enrobé de résines contient les mêmes phases cristallisées que la pâte témoin : C_3S , C_2S , C_3A , anhydrite, ettringite, merwinite, et dolomite.

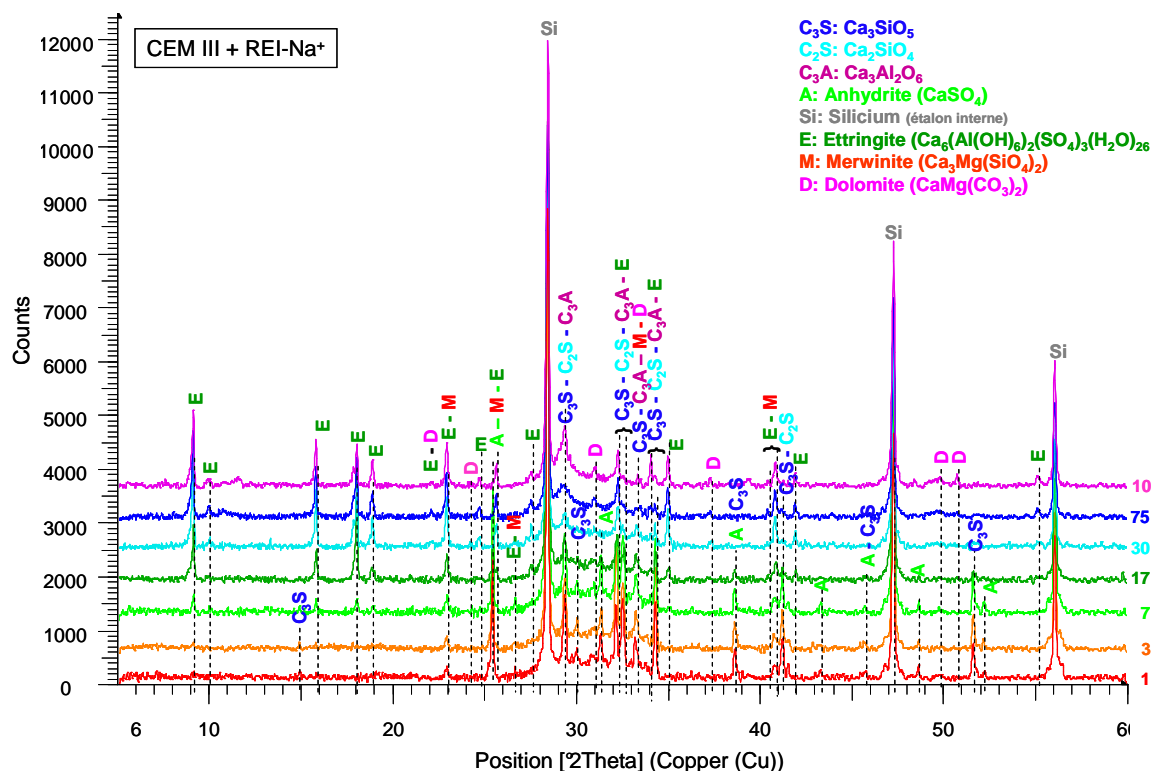


Figure 132 : Diffractogrammes X d'une pâte de CEM III/C contenant des résines broyées sous forme Na^+ , obtenus après arrêt d'hydratation, entre 1 h et 10 jours après le début de l'hydratation.

Au contraire des matériaux à base de CEM I (pâte + enrobé de résines), ceux à base de CEM III/C ne contiennent pas de portlandite. Le seul hydrate cristallisé détecté est l'ettringite.

Le suivi semi-quantitatif de l'anhydrite et de l'ettringite a été effectué au cours du temps pour les pâtes de CEM III/C contenant ou non des résines sous forme Na^+ à partir de l'évolution de l'aire de pics caractéristiques normalisés par rapport à l'étalon interne (silicium) (Figure 133). Tout comme avec le CEM I, la présence de résines ne semble pas modifier de façon significative la répartition des hydrates formés sur la durée de l'étude (entre 1 h et 10 jours). Les différences portent uniquement sur les cinétiques de formation ou de dissolution qui varient d'un matériau à l'autre. Par exemple, en présence de résines, l'anhydrite disparaît plus tôt (à l'échéance de 20 h, contre 30 h pour le témoin). Cette disparition de l'anhydrite correspond au début du pic de chaleur n°3 (Figure 128), ce qui pourrait laisser penser que ce pic est lié à une reprise de la dissolution de l'aluminate tricalcique restant lorsque la totalité de l'anhydrite a été consommée.

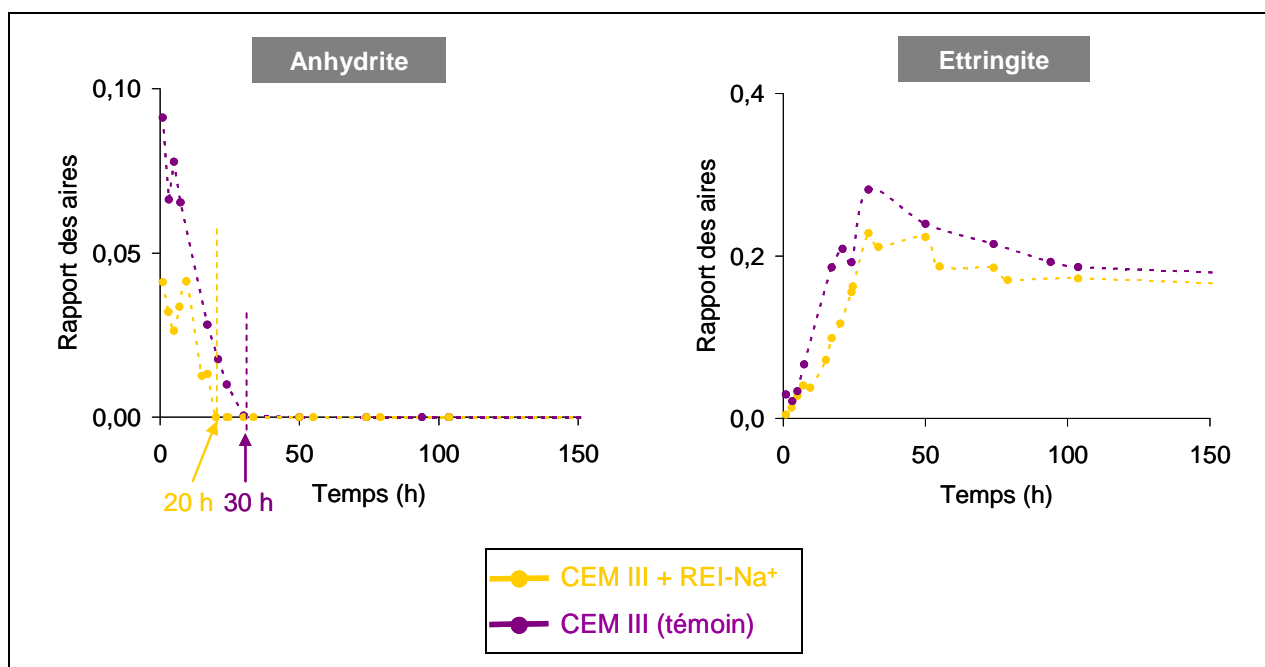


Figure 133 : Evolution des teneurs en anhydrite et ettringite en fonction du temps lors de l'hydratation d'une pâte de CEM III/C témoin (points violets), et d'une pâte de CEM III/C contenant des REI broyées sous forme Na^+ (points jaunes).

3.5.2 Caractérisation de la microstructure par microscopie électronique à balayage

3.5.2.1 Les ions sodium libérés dans la solution interstitielle sont-ils ultérieurement refixés sur les résines ?

Afin de déterminer si la chute de la concentration en ions sodium dans la solution interstitielle après 3 h est due à une re-fixation du sodium dans les résines, des analyses EDS ont été faites sur les billes à 2 h et 24 h. De la même façon que lors des études précédentes, pour chaque échéance, 10 billes ont été sélectionnées aléatoirement et de dix à vingt pointés ont été réalisés sur chaque bille.

Les rapports Na/S, Ca/S et K/S ont été déterminés pour chaque échéance (Tableau 55).

Les résultats montrent qu'entre 2 h et 24 h, les résines libèrent du sodium et fixent principalement du calcium. Du potassium est également présent.

Par conséquent, ces observations infirment l'hypothèse d'une re-fixation du sodium sur les résines après 3 h.

Tableau 55 : Rapports molaires Na/S, Ca/S, et K/S évalués dans les REI par analyse EDS au MEB sur des sections polies de pâtes de CEM III/C contenant des résines initialement sous forme Na^+ après 2 h et 24 h d'hydratation.

	Na/S		Ca/S		K/S	
	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
2 h	0,85	0,07	0,08	0,06	0,03	0,01
24 h	0,79	0,07	0,10	0,06	0,04	0,01

3.5.2.2 Les ions Na^+ sont-ils insérés dans les hydrates ?

Afin de déterminer si les ions sodium qui disparaissent de la solution interstitielle après 3 h sont introduits dans les hydrates, des analyses EDS complémentaires ont été réalisées sur les hydrates qui constituent la matrice à 24 h. Les pointés ont été effectués sur les C-S-H : du sodium est retrouvé avec une localisation très hétérogène (de la même façon que dans les pâtes de CEM I et C₃S contenant des résines sous forme Na^+).

Malgré cette localisation très hétérogène, une estimation des rapports molaires Na/Si et Ca/Si au sein des C-S-H a été réalisée en essayant de sonder uniquement les zones riches en sodium identifiées par cartographie élémentaire. Pour cela, deux zones différentes dans la matrice ont été sélectionnées, à proximité (zone 1 : de 0 à 200 μm) ou non (zone 2 > 200 μm) des résines, et dans chaque zone, 20 pointés ont été effectués.

Le Tableau 39 rassemble les moyennes et écarts types des rapports Na/Si et Ca/Si mesurés dans chaque zone.

Tableau 56 : Récapitulatif des rapports molaires Na/Si et Ca/Si évalués dans la matrice (2 zones différentes) par analyse EDS au MEB sur des sections polies de pâtes de CEM III/C contenant des résines billes initialement sous forme Na^+ à 24 h.

	N°Zone	24 h	
		Moyenne	Ecart-type
Na/Si	1	0,21	0,10
	2	0,24	0,07
Ca/Si	1	1,64	0,39
	2	1,94	0,46

Les résultats montrent bien la présence de sodium dans les C-S-H. Notons que les rapports Ca/Si sont assez élevés et dispersés. Compte tenu de la faible échéance (24 h), ceci pourrait s'expliquer par la présence d'anhydres mais aussi d'ettringite dans le volume sondé.

3.5.2.3 Quelle est la localisation et la morphologie des hydrates formés ?

Afin de comparer la morphologie des hydrates formés avec celle des hydrates précipités dans les enrobés à base de CEM I, des observations ont été effectuées sur des fractures de pâtes de CEM III/C contenant des résines sous forme Na^+ âgées de 2 mois (Figure 134).

L'observation de fractures d'enrobés de CEM III/C contenant des résines billes sous forme Na^+ montre que :

- la matrice est constituée majoritairement de C-S-H et d'ettringite,
- ces hydrates sont également retrouvés à la surface des résines,
- il n'y a pas de précipitation de portlandite à l'interface pâte/résine.

En résumé, l'enrobé de résines sous forme Na^+ à base de CEM III/C se démarque de celui à base de CEM I par l'absence de portlandite.

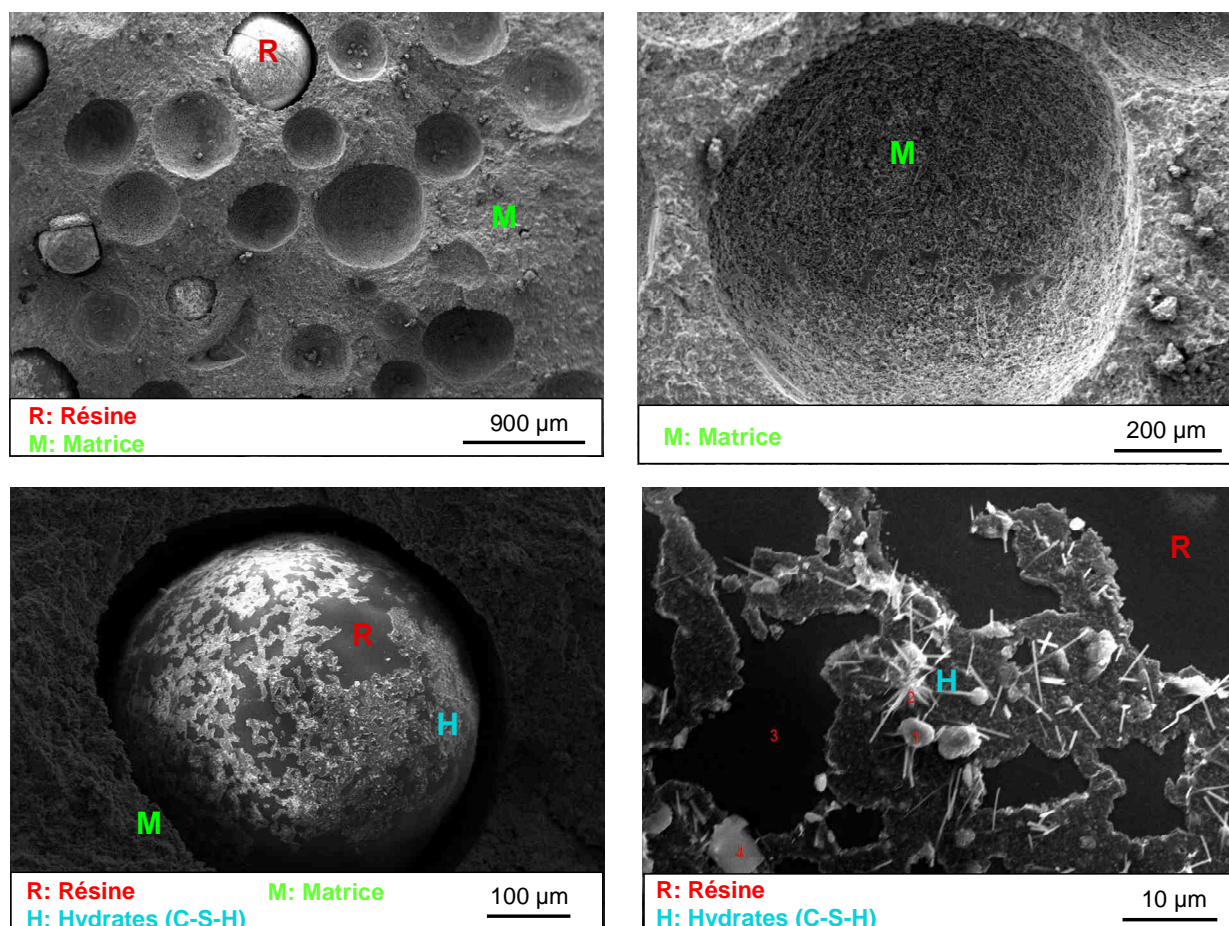


Figure 134 : Images MEB (électrons secondaires) sur des fractures de pâtes de CEM III/C contenant des REI billes initialement sous forme Na^+ à 2 mois d'hydratation (mode high vacuum), (a) vue d'ensemble de la matrice avec des billes de résine, (b) « cratère » où se situait une bille de résine : on n'aperçoit pas de cristaux de portlandite, la matrice est constituée principalement de C-S-H et d'ettringite, (c) bille de résine sur la surface de laquelle des hydrates précipitent, (d) Zoom sur une bille de résine sur laquelle on observe des C-S-H et de l'ettringite.

3.6. Pourquoi les enrobés de résines à base de CEM III/C ne gonflent-ils pas ?

3.6.1 Problématique

Les résultats présentés jusqu'ici montrent que les déformations volumiques des résines lors de l'hydratation du ciment CEM III/C devraient être comparables ou légèrement supérieures à celles observées avec un CEM I (Tableau 54).

Après une période de contraction dans les premiers stades de l'hydratation (causée par des échanges ioniques entre les ions Na^+ initialement fixés sur les résines et les ions K^+ et Ca^{2+} provenant de la dissolution des phases anhydres, ainsi que par une augmentation de la pression osmotique de la solution interstitielle), les résines devraient subir transitoirement une phase d'expansion. Cette expansion de faible amplitude, résultant d'une diminution de la pression osmotique de la solution suite à la précipitation de sodium dans les C-S-H, pourrait conduire à une expansion du matériau.

On pourrait donc s'attendre à ce que l'enrobé de CEM III/C présente une expansion comme celui de CEM I. Or ce n'est pas le cas : aucun gonflement n'est mesuré pour les enrobés à base de CEM III/C.

Cette différence de comportement peut-elle s'expliquer par la prise plus rapide de l'enrobé à base de CEM I ?

On peut en effet remarquer que dans le cas des enrobés de CEM I, le gonflement des résines (qui commence au début de l'étape n°2) a lieu de façon concomitante avec la fin de prise du liant (~ 8 h). Le gonflement des résines débute donc dans un matériau durci, mais encore très peu consolidé. En revanche, la fin de prise de l'enrobé à base de CEM III/C intervient à la fin de l'étape n°2, c'est-à-dire à la fin de la période d'expansion des résines (Figure 135).

L'hypothèse formulée permettant d'expliquer la non expansion des enrobés à base de CEM III/C est donc la suivante :

- dans les enrobés de CEM III/C, la phase de gonflement des résines a principalement lieu avant la fin de prise du matériau, alors que celui-ci est encore plastique et peut accommoder les déformations,
- dans les enrobés de CEM I, la phase de gonflement des résines débute alors que le matériau a pris, mais qu'il est faiblement consolidé.

Dans la suite nous avons cherché à vérifier cette hypothèse.

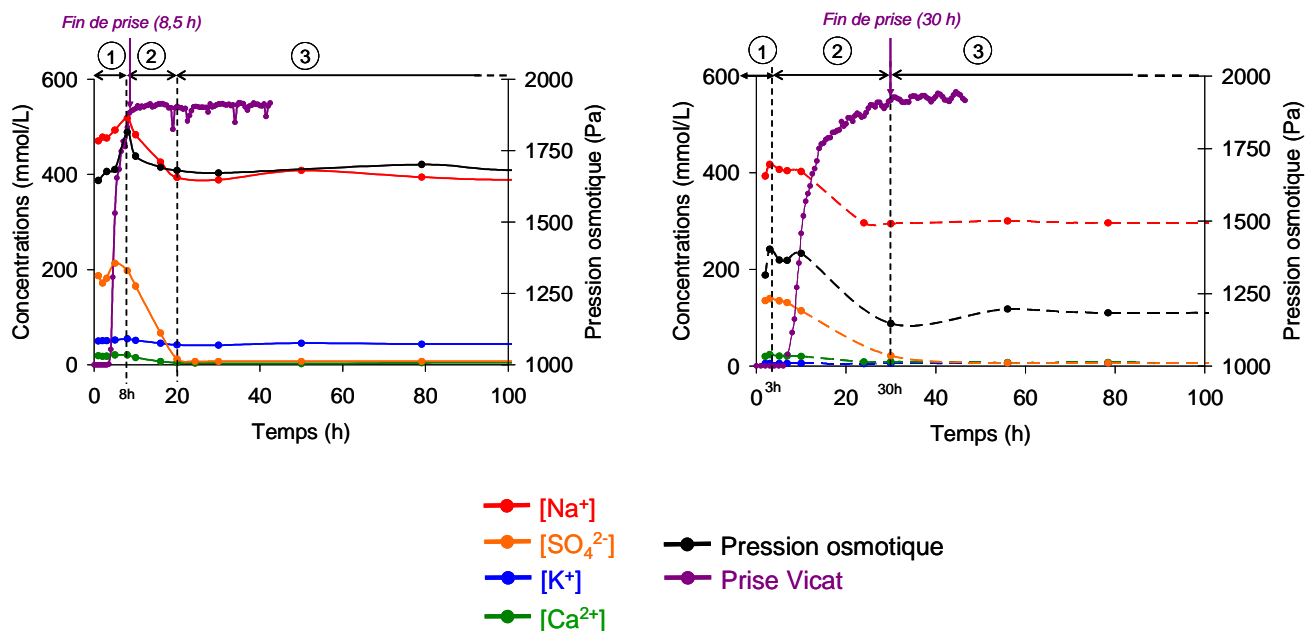


Figure 135 : Evolution de la composition chimique et de la pression osmotique dans les solutions interstitielles des pâtes de CEM I (à gauche) et CEM III/C (à droite) contenant des résines broyées sous forme Na^+ , superposée aux mesures de prise Vicat des deux matériaux.

3.6.2 Effet du retard de prise sur le gonflement des enrobés de CEM I

3.6.2.1 Comment retarder la prise du liant sans modifier la chimie du système ?

Afin de vérifier le rôle du temps de prise sur l'endommagement éventuel de la matrice, des essais ont été menés sur des enrobés de CEM I incorporant des résines sous forme Na^+ en retardant leur prise sans modifier notablement la chimie du système, afin de vérifier si dans ces conditions, la détérioration du matériau peut être limitée, voire empêchée.

Pour ce faire, deux échantillons de même composition et issus de la même gâchée ont été conservés dans des conditions différentes : un échantillon a été placé dans une enceinte climatique à 5°C , et l'autre dans une enceinte maintenue à 20°C .

Le suivi de l'endommagement des matériaux a été réalisé qualitativement par observation visuelle des deux enrobés à échéances régulières.

Des extractions de solutions ont également été effectuées sur les deux échantillons aux échéances de 1 h, 5 h, 7 h, 24 h, 48 h, 7 j, afin de vérifier que la diminution de la température ne modifie pas l'évolution de la composition chimique de la solution interstitielle.

En parallèle, des mesures de prise Vicat de l'enrobé ont été réalisées aux deux températures.

3.6.2.2 La chimie du système est-elle modifiée par la diminution de température ?

Les évolutions des concentrations des ions Ca^{2+} , Na^+ , K^+ et SO_4^{2-} dans les solutions extraites des enrobés conservés à 5°C et 25°C au cours de l'hydratation sont comparées sur la Figure 136.

Les compositions des solutions extraites sont très proches, indiquant ainsi que la baisse de la température n'a pas modifié significativement la chimie du système.

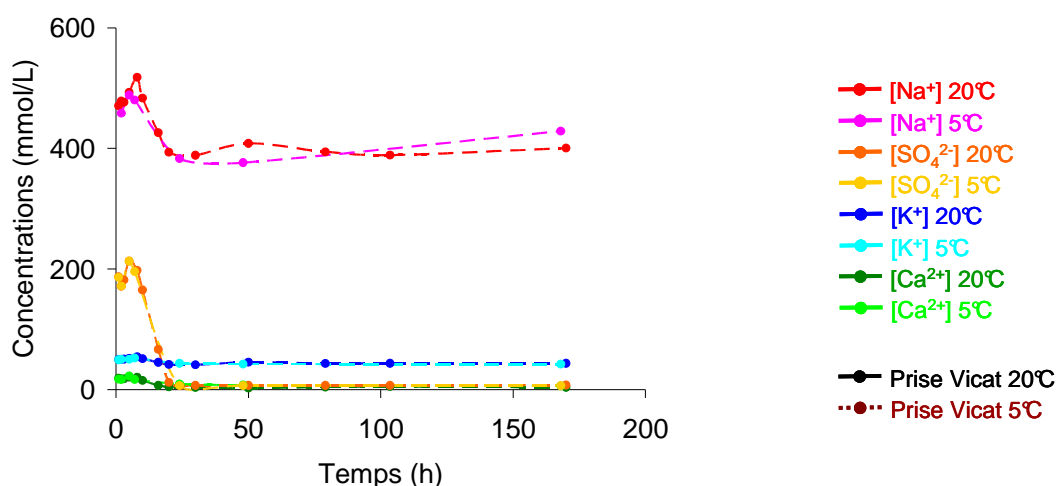


Figure 136 : Analyse chimique de la solution interstitielle d'une pâte de CEM I contenant des résines broyées sous forme Na^+ lors d'une hydratation à 5 ou 20°C .

3.6.2.3 La prise est-elle retardée ?

Le temps de prise des deux enrobés conservés à 5°C et 20°C est représenté sur la Figure 137, de même que l'évolution des concentrations de chaque ion.

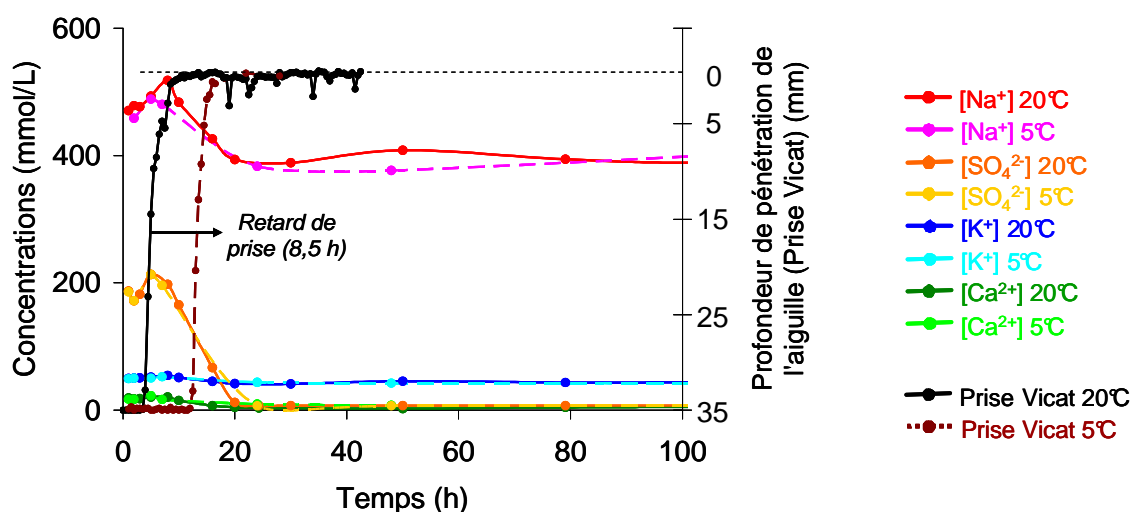


Figure 137 : Superposition des mesures de prise Vicat et des analyses chimiques de la solution interstitielle d'une pâte de CEM I contenant des REI broyées sous forme Na^+ lors d'une hydratation à 5 ou 20°C.

Les temps de début et de fin de prise sont retardés de 8,5 h. En revanche, la durée de la prise n'est pas modifiée.

Lors d'une conservation à 20°C, la fin de prise du matériau se produit lorsque la concentration en sodium dans la solution est maximale, c'est-à-dire lorsque les billes sont sous leur forme la plus contractée. La concentration en sodium diminue ensuite rapidement, entraînant une expansion des résines dans un matériau durci mais fragile.

Au contraire, lors d'une conservation à 5°C, la prise du matériau se produit alors que la concentration en sodium a commencé à diminuer et les résines à gonfler. Il est à noter cependant que la diminution de la concentration en sodium se poursuit après prise : il doit donc y avoir génération de contraintes au sein du matériau, mais d'amplitude plus faible que pour l'enrobé à base de CEM I.

3.6.2.4 L'endommagement de l'enrobé est-il limité à 5°C ?

L'enrobé conservé à 5°C présente une expansion très inférieure à celui conservé à 20°C (Tableau 57, Figure 138) :

- aucune destruction du matériau n'est observée,
- seules des fissurations sont détectées sur le pot.

Tableau 57 : Observations faites sur les pots contenant des enrobés de CEM I incorporant des résines broyées sous forme Na^+ conservés à 25°C et 5°C.

Echéance	25°C	5°C
3 jours	Apparition des 1 ^{ères} fissures	Aucune fissure
6 jours*	Eclatement du pot	Apparition des premières fissures
10 jours	Destruction de l'enrobé	Fissuration du pot

*Photos prises sur la Figure 138

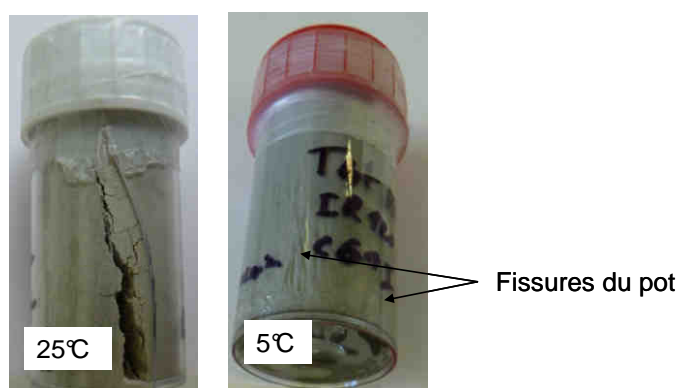


Figure 138 : Photographies d'enrobés de CEM I contenant des résines broyées sous forme Na^+ conservés 6 j à 25°C (à gauche), et à 5°C (à droite).

Par conséquent, la diminution de la température du milieu de conservation des enrobés de CEMI contenant des résines sous forme Na^+ permet de retarder la prise du liant et ainsi de limiter l'expansion du matériau. Il conviendrait toutefois d'effectuer des mesures complémentaires (déformations volumiques, pressions de gonflement à 5°C, et analyse des phases précipitées) pour valider cette observation qualitative.

3.7. Conclusions

L'hydratation d'un enrobé à base de CEM III/C incorporant des résines sous forme Na^+ présente de nombreuses similitudes avec celle d'un enrobé à base de CEM I incorporant ces mêmes résines.

Dans les deux cas, les résines commencent par se contracter par suite :

- d'échanges ioniques avec les ions K^+ et Ca^{2+} provenant de la dissolution des phases anhydres du clinker,
- de l'augmentation de la pression osmotique dans la solution interstitielle.

Dans une deuxième étape, la concentration en sodium de la solution interstitielle diminue par suite de la précipitation de C-S-H incorporant du sodium. Il en résulte une chute de la pression osmotique de la solution externe aux résines qui provoque leur gonflement.

C'est la cinétique d'hydratation qui constitue la différence fondamentale entre les deux matériaux. L'hydratation du CEM I est plus rapide que celle du CEM III/C, ce qui se traduit par une prise plus rapide du matériau. Dans le cas du CEM I, la prise du matériau se fait alors que les résines sont sous leur forme la plus contractée. Leur gonflement ultérieur, même s'il est de faible amplitude, suffit à fissurer la matrice fragilisée par :

- un faible avancement de l'hydratation,
- une forte porosité à proximité des résines,
- la précipitation de gros cristaux de portlandite facilement clivables dans l'auréole de transition pâte/résines et pouvant écarter la forte porosité,
- la précipitation de C-N-S-H moins cohésifs que des C-S-H exempts d'ions monovalents.

Dans le cas du CEM III/C, le processus de gonflement des résines a lieu avant la prise, ce qui n'induit pas de contraintes dans le matériau.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

1. Conclusions

Les résines échangeuses d'ions (REI) sont largement utilisées dans l'industrie nucléaire pour décontaminer certains effluents radioactifs. Après utilisation, elles sont généralement enrobées dans des matériaux cimentaires.

Le procédé de cimentation présente des atouts pour le conditionnement des déchets. Citons par exemple des matières premières peu coûteuses et facilement disponibles, une mise en œuvre à température ambiante, la compatibilité du procédé avec l'eau apportée par les résines et la basicité de la matrice qui permet l'insolubilisation d'un grand nombre de radionucléides. Le protocole d'enrobage est par ailleurs bien maîtrisé, et les propriétés du matériau cimentaire bien connues.

Cependant, la bibliographie montre que, dans certaines configurations, la cimentation se heurte aussi à des difficultés résultant des spécificités des résines, à savoir une forte porosité, une faible densité, une capacité à échanger des ions avec le milieu cimentaire, et une forte instabilité dimensionnelle pouvant conduire, avec certains ciments et certaines formes ioniques de résines (ciment Portland, résines cationiques sous forme Na^+ ou K^+), à la destruction de la matrice.

Selon la bibliographie, deux types d'expansion peuvent alors être rencontrés :

- un gonflement rapide de l'enrobé conservé en sac scellé, qui débute dans les premiers jours qui suivent le gâchage, et peut se prolonger pendant plusieurs mois,
- un gonflement à plus long terme lorsqu'un enrobé initialement conservé en sac scellé est immergé sous eau.

L'origine des expansions reste cependant peu connue, de même que les conditions qui les favorisent. Les bonnes pratiques de conditionnement recommandent l'utilisation de ciments au laitier et, si nécessaire, le prétraitement calcique des résines cationiques. Il est ainsi possible de produire des enrobés satisfaisant aux différentes exigences de mise en œuvre industrielle et de stockage ultérieur des colis produits. Cependant, les raisons physico-chimiques qui justifient ces préconisations ne sont pas clairement établies.

Cette thèse avait donc pour objectif de clarifier la nature des interactions entre les résines échangeuses d'ions et les ciments silico-calciques contenant ou non une forte teneur en laitier afin d'améliorer la compréhension des instabilités dimensionnelles présentées par certains enrobés. Les enrobés de résines ont principalement été étudiés au jeune âge, période pendant laquelle les évolutions chimiques sont les plus importantes.

Cette thèse a permis d'apporter des réponses aux questions suivantes.

- Quels sont les systèmes expansifs, et quels sont ceux qui ne le sont pas ?

- A quoi sont dues les variations volumiques des résines ?
- A quoi sont dues les expansions de certains enrobés à base de ciment Portland ou à base de son constituant majoritaire, le silicate tricalcique ?
- Pourquoi l'enrobage de résines sous forme calcium avec un ciment Portland ne génère-t-il aucun gonflement ?
- Pourquoi les enrobés à base de CEM III/C ne gonflent-ils pas ?

1) Quels sont les systèmes expansifs, et quels sont ceux qui ne le sont pas ?

Trois techniques expérimentales complémentaires ont été utilisées pour quantifier les variations volumiques des enrobés de résines :

- un dispositif télémétrique par laser pour suivre les déformations libres des enrobés de résines dès l'état frais,
- une cellule de gonflement à déformations empêchées pour mesurer les pressions de gonflement générées par les enrobés lorsque leurs déformations sont empêchées,
- des pycnomètres pour mesurer les variations de volume « semi-absolu » des enrobés au cours de l'hydratation.

Parmi les enrobés testés, l'étude a montré que des expansions sont observées pour les systèmes $\{C_3S + REI-Na^+\}$ et $\{CEM I + REI-Na^+\}$. La cinétique de gonflement est plus rapide pour le 1^{er} système que pour le second. Des pressions de l'ordre du mégapascal sont ainsi obtenues au bout de 12 jours seulement pour les enrobés à base de C_3S , contre 3 mois environ pour les enrobés à base de CEM I.

En revanche, aucune pression de gonflement n'a été détectée pour les systèmes $\{CEM I + REI-Ca^{2+}\}$ et $\{CEM III + REI-Na^+\}$ sur la durée de l'étude (45 jours et 20 jours respectivement), confortant ainsi les recommandations et/ou observations souvent faites dans la littérature.

Il est à noter que pour les systèmes expansifs, le volume semi-absolu de l'enrobé diminue au fur et à mesure que l'hydratation progresse. L'augmentation du volume apparent résulte donc de la création de porosité.

2) A quoi sont dues les variations volumiques des résines ?

Les déformations libres des résines sous forme Na^+ , K^+ et Ca^{2+} et les pressions de gonflement (à déformations empêchées) exercées par des compacts de résines ont été mesurées suite à la modification de deux paramètres : la pression osmotique de la solution externe aux résines et la nature de l'ion fixé sur les résines.

Deux principaux résultats ont été obtenus.

- A forme ionique constante, les résines gonflent lorsque la pression osmotique de la solution dans laquelle elles sont placées diminue. Inversement, elles se contractent si cette pression augmente.
- Les résines peuvent être classées par volumes décroissants en fonction de leur forme ionique : $H^+ > Na^+ > Ca^{2+} > K^+$. Les variations volumiques (ou les variations de pression à déformations empêchées) les plus importantes sont observées pour les

échanges $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{K}^+$, et $2\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$. L'échange entre les ions 2K^+ et Ca^{2+} n'entraîne pas de variations volumiques (ou de variation de pression) importantes.

3) **A quoi sont dues les expansions des enrobés à base ciment Portland ou à base de son constituant majoritaire, le silicate tricalcique ?**

Afin de comprendre pourquoi les enrobés à base de C_3S et de CEM I incorporant des résines sous forme Na^+ présentent une expansion, l'influence des résines sur l'hydratation de ces deux liants a été étudiée.

Les résultats ont montré qu'après une période de contraction dans les premiers stades de l'hydratation, causée par une augmentation de la pression osmotique de la solution interstitielle ainsi que par des échanges ioniques entre les ions Na^+ initialement fixés sur les résines et les ions Ca^{2+} (C_3S), ou Ca^{2+} et K^+ (CEM I) provenant de la dissolution des phases anhydres du liant, les résines subissent transitoirement une phase d'expansion au moment où le matériau a déjà pris. Cette expansion de faible amplitude, résultant d'une diminution de la pression osmotique de la solution interstitielle suite à l'incorporation de sodium dans les C-S-H, semble suffisante pour détériorer complètement l'enrobé encore peu consolidé à cet instant (fin de prise) et fragilisé par un ensemble de phénomènes.

- Le relâchement partiel du sodium par les résines contribue à la précipitation de C-S-H fortement enrichis en sodium au jeune âge. Ces hydrates sont connus pour être moins cohésifs que les C-S-H et peuvent même être répulsifs dans certains cas.
- L'existence de flux d'eau et d'ions calcium en provenance ou en direction des résines génère une microstructure très hétérogène. L'auréole de transition pâte/résine est fragilisée par une forte porosité et la précipitation localisée de gros cristaux de portlandite facilement clivables.
- L'hydratation du C_3S et du CEM I est accélérée par suite de la formation d'une plus grande quantité de germes de C-S-H dans les premiers instants de l'hydratation. La période avant prise pendant laquelle le matériau est plastique et peut accommoder des déformations volumiques est réduite.

La variation de volume des enrobés résulterait donc d'un ensemble de processus, conséquences directes ou indirectes d'échanges ioniques, qui provoquerait transitoirement un gonflement des résines, faisant apparaître dans la matrice fragilisée des fissures dont l'ouverture pourrait être accrue par la précipitation de gros cristaux de portlandite.

Les pressions de gonflement mesurées pendant plusieurs semaines ou plusieurs mois dans les cellules œdométriques pourraient être la conséquence du gonflement au jeune âge des résines. Les contraintes générées se relâcheraient progressivement dans le matériau, entraînant une déformation de ce dernier pendant plusieurs mois. Si le matériau est maintenu confiné au jeune âge et que les contraintes induites par les résines sont relâchées une fois le matériau consolidé, l'enrobé ne présente plus de caractère expansif aux échéances ultérieures.

4) Pourquoi les enrobés à base de CEM I contenant des résines sous forme calcium ne présentent-ils aucun gonflement ?

L'étude de la stabilité dimensionnelle et de l'hydratation d'un enrobé à base de ciment CEM I incorporant des résines sous forme calcium a permis de justifier le prétraitement à la chaux souvent appliqué aux résines cationiques avant leur cimentation dans les procédés industriels.

Cependant, l'hypothèse généralement avancée selon laquelle le prétraitement calcique permet de saturer les résines sous forme calcium et d'éviter ainsi les échanges ioniques ultérieurs dans la matrice cimentaire est infirmée par nos observations. Il a été montré que même si les résines sont sous forme calcium, des échanges ioniques se produisent avec les ions Na^+ et K^+ apportés par le ciment, mais ils induisent des variations dimensionnelles opposées dont la résultante s'annule. Par ailleurs, les échanges ioniques restent limités, si bien que les variations de pression osmotique qu'ils engendrent sont faibles, de même que les variations volumiques de résines, expliquant ainsi la bonne stabilité de l'enrobé.

5) Pourquoi les enrobés à base de CEM III/C ne gonflent-ils pas ?

L'étude de l'hydratation d'un enrobé à base de ciment contenant une forte teneur en laitier (CEM III/C) et incorporant des résines sous forme sodium a permis d'apporter des éléments d'explication à leur bonne stabilité dimensionnelle.

Leur hydratation présente de nombreuses similitudes avec celle d'un enrobé à base de CEM I incorporant ces mêmes résines. Dans les deux cas, les résines commencent par se contracter par suite d'échanges ioniques et de l'augmentation de la pression osmotique dans la solution interstitielle, puis gonflent suite à une chute de la pression osmotique de la solution interstitielle causée par l'incorporation du sodium dans les C-S-H.

Cependant, dans le cas des enrobés à base de CEM III/C, le gonflement des résines intervient avant la prise du matériau : le volume des résines peut alors varier librement sans que cela ne provoque l'apparition de contraintes dans le matériau.

Au contraire, dans les enrobés à base de CEM I, la cinétique d'hydratation étant plus rapide, la prise du matériau se fait alors que les résines sont sous leur forme la plus contractée. Leur gonflement ultérieur, même s'il est de faible amplitude, suffit à fissurer la matrice fragilisée par un ensemble de processus (faible avancement de l'hydratation, forte porosité à proximité des résines, précipitation de gros cristaux de portlandite facilement clivables dans l'auréole de transition pâte/résines pouvant écarter les fissures, précipitation de C-N-S-H moins cohésifs que des C-S-H exempts d'ions monovalents).

Pour finir, cette thèse a permis de proposer des voies d'optimisation des formulations d'enrobage de résines échangeuses d'ion cationiques résumées dans l'encadré ci-dessous.

Comment obtenir des enrobés de résines stables dimensionnellement ?

- Cimentier des résines sous forme calcium
- Maintenir le matériau pendant les premiers jours de l'hydratation et relâcher les contraintes générées par le gonflement des résines lorsque le matériau est suffisamment consolidé.
- Cimentier les résines avec un ciment qui s'hydrate plus lentement : un ciment contenant de fortes teneurs en laitier par exemple.

2. Perspectives

A l'issue de cette étude, un certain nombre d'éléments reste à préciser concernant les processus à l'origine de la fragilisation des enrobés de résines, le déroulement de l'hydratation lors de l'enrobage d'autres formes ioniques de résines, l'origine du 2^{ème} phénomène expansif parfois observé avec certains enrobés, mais aussi le comportement à plus long terme des enrobés de résines.

1) Etudier les processus à l'origine de la fragilisation de la matrice

La thèse a mis en évidence des phénomènes à l'origine de la fragilisation de la matrice cimentaire : précipitation de C-S-H fortement enrichis au sodium au jeune âge, forte porosité autour des résines, précipitation de gros cristaux de portlandite à l'interface REI/matrice. Il conviendrait d'étudier de manière plus approfondie ces processus afin de préciser leur influence sur l'expansion des enrobés.

2) Etudier l'influence d'autres formes ioniques de résines cationiques (K⁺)

Au cours de la thèse, deux formes ioniques ont été étudiées : Na⁺ et Ca²⁺. Il serait intéressant d'étudier l'enrobage de résines sous forme K⁺ avec du silicate tricalcique dans un premier temps, puis avec du CEM I.

3) Etude des enrobés de résines anioniques

La thèse s'est intéressée aux enrobés de résines cationiques qui peuvent, dans certains cas, présenter une forte instabilité volumique au jeune âge. Dans les déchets à conditionner, les résines étant le plus souvent en mélange, il conviendrait de poursuivre l'étude par la prise en compte des résines anioniques, seules puis en mélange avec les résines cationiques.

4) Etude du 2^{ème} phénomène expansif (après remise sous eau des enrobés)

L'étude bibliographique a montré que certains enrobés de résines à base de ciment Portland peuvent présenter une expansion au jeune âge, mais aussi à plus long terme lors de leur remise sous eau après atteinte d'une hydratation significative. Ce second processus reste à étudier, au travers en particulier de systèmes simplifiés constitués de pâtes de C₃S de rapport E/C variable contenant des résines sous différentes formes ioniques et immergées dans différentes solutions ioniques.

5) Etude expérimentale et modélisation des propriétés mécaniques des enrobés

Cette thèse a permis de décrire l'évolution chimique des enrobés de résines cationiques. Les prochains travaux auront pour objectif de caractériser plus finement les propriétés mécaniques de ces enrobés et de développer un modèle décrivant leur comportement couplé chimie-mécanique.

ANNEXES

SOMMAIRE

1. Formulations cimentaires et préparation des pâtes cimentaires
 2. Compléments des différentes méthodes de mesure
 3. Modélisation des échanges ioniques
 4. Observations au MEB environnemental
 5. Acquisitions supplémentaires des pressions de gonflement
-

1. Formulations étudiées et préparation des pâtes cimentaires

1.1 Formulations étudiées

Les formulations étudiées au cours de la thèse sont récapitulées dans le Tableau 58. Les proportions volumiques des constituants (ciment, eau, résines sèches) sont conservées. Les densités de ces ciments ou de ces phases cimentaires étant différentes, leurs masses sont modifiées d'une formulation à l'autre alors que les masses de résines et d'eau sont conservées. Ainsi, les rapports E/C diffèrent d'une formulation à l'autre (Tableau 59).

Tableau 58 : Formulations des pâtes cimentaires contenant des REI, étudiées au cours de la thèse.

Formulations étudiées au cours de la thèse				
Constituants		Densité	Masse (g)	Volume (cm ³)
Ciments ou phases cimentaires	CEM III/C 32,5N (Calcia Rombas)	2,91	49,44	16,99
	CEM I 52,5 (Calcia Couvrot)	3,09	52,50	
	C ₃ S	3,13	53,18	
Eau		1	39,56	39,56
REI sèches		1,09	11,00	10,09

Tableau 59 : Rapports E/C « totaux » et « effectifs » des pâtes cimentaires étudiées contenant des REI (quelle que soit leur forme ionique et leur granularité).

	E/C total	E/C « effectif »
CEM III/C + REI	0,8	0,53
CEM I + REI	0,75	0,50
C ₃ S + REI	0,74	0,49
C ₂ S + REI	0,70	0,46

Les rapports E/C « totaux » comprennent l'eau contenue dans les résines et l'eau complémentaire à ajouter qui est disponible pour l'hydratation des phases anhydres. La quantité d'eau à ajouter, dépendante de l'eau contenue dans les résines, est calculée à partir de la mesure d'extrait sec d'un prélèvement représentatif du lot de résines à cimenter (cf. chapitre 2). Les rapports E/C « effectifs » sont obtenus en soustrayant à l'eau totale, l'eau contenue dans les résines (calculée en supposant que leur extrait sec est de 45 %). Ces rapports sont ceux utilisés dans les pâtes de ciment témoin sans résines (Tableau 60).

Tableau 60 : Rapports E/C des pâtes cimentaires témoin (i.e. sans résines).

	E/C
CEM III/C témoin	0,53
CEM I témoin	0,50
C ₃ S témoin	0,49
C ₂ S témoin	0,46

1.2 Préparation des pâtes cimentaires

Le volume des pâtes cimentaires préparées n'a généralement pas dépassé les 250 cm³. Les pâtes cimentaires ont donc pour la plupart été préparées de la façon suivante :

- introduction des résines et de l'eau complémentaire dans un bécher,
- mise en agitation à vitesse lente pendant 3 min à l'aide d'une pale fixée à un agitateur mécanique,
- ajout du ciment,
- homogénéisation à vitesse rapide pendant 2 minutes.

Les pâtes ont ensuite été coulées dans différents récipients de différentes contenances selon les essais réalisés.

Pour les volumes plus importants (> 300 cm³), les pâtes ont été préparées à l'aide d'un malaxeur normalisé de laboratoire (EN 196-1), pendant trois minutes à vitesse lente, puis deux minutes à vitesse rapide.

2. Compléments des différentes méthodes de mesure

2.1 Mesure des déformations libres des REI au microscope optique

Une bille de résine sous une forme ionique donnée (Na⁺ par exemple) est placée dans une boîte de Petri contenant 8 mL d'une solution (eau par exemple). Après 20 min, le diamètre de la bille est mesuré à l'aide d'un microscope optique (Nikon Eclipse LV100). Cette mesure est effectuée directement dans la boîte de Petri contenant la solution.

Les résines étudiées ont un diamètre important (entre 500 et 700 µm). Dans ces conditions, la profondeur de champ du microscope optique est plus faible que le rayon des sphères. Par conséquent, la mise au point du microscope a été faite sur le contour visible des billes (Figure 44-a). L'éclairage en réflexion est préféré (Lumière « Bright-Field »).

Pour chaque essai (une bille dans une solution), trois photos sont prises en agitant légèrement la boîte de Petri entre chaque photo. Pour chaque photo, cinq mesures de diamètre sont effectuées. Pour cela, un cercle est dessiné à l'aide du logiciel Olympus Analysis à partir de trois points placés manuellement sur le contour de la bille. Une fois les mesures effectuées, la bille est récupérée délicatement à l'aide d'une spatule puis placée dans une autre solution (NaNO₃ – 0,5M par exemple). L'opération est répétée autant de fois que nécessaire.

2.2 Mesure de la prise Vicat

La mesure du temps de prise Vicat est une méthode expérimentale normalisée (NF EN 196-3) qui permet de suivre l'évolution de la structuration de la pâte de ciment. Cette mesure est effectuée à l'aide d'un prismètre Vicat automatique. L'appareil est composé d'une tige mobile verticale pesant 300 g et prolongée d'une aiguille de section 1 mm². L'aiguille est enfoncée à intervalles de temps réguliers dans un moule de 4 cm de haut contenant 80 mL de pâte. Cet essai permet de déterminer le moment de prise du matériau qui est compris entre deux échéances : les temps de début et de fin de prise Vicat. On dit qu'il y a début de prise lorsque l'aiguille n'est plus capable de transpercer la totalité de la pâte, mais s'arrête à 4 ± 1 mm du fond du moule. Le temps de fin de prise est le temps au bout duquel l'aiguille ne s'enfonce que de 0,5 mm dans l'éprouvette.

2.3 Caractérisation de la minéralogie par diffraction des rayons X

2.3.1 Matériel

Les diffractogrammes sont obtenus au moyen d'un diffractomètre Siemens D8 doté d'un générateur de rayons X Kristalloflex K760A21 de puissance maximum de 3000 W et d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$). Le détecteur est un Xcelerator. L'acquisition est réalisée sur une plage angulaire (2θ) comprise entre 5° et 60° avec un pas de balayage de $0,017^\circ$ et un temps de mesure équivalent à 50 s par pas. Les diffractogrammes obtenus sont traités avec le logiciel *Eva 12.0* (SOCABIM). Avant d'être exploités, ils font l'objet de trois prétraitements :

- la soustraction de la contribution de la raie $\text{K}_{\alpha 2}$ du cuivre,
- la soustraction du fond continu,
- un très léger lissage (smooth factor = 0,05).

2.3.2 Expérimentation

Après le gâchage, la pâte cimentaire est coulée dans des pots en polystyrène de 40 mL hermétiquement fermés. Des arrêts d'hydratation sont réalisés à échéances fixées selon la méthode suivante :

- broyage grossier de l'échantillon,
- immersion dans l'isopropanol pendant 30 min, puis filtration sur Büchner,
- la poudre est conservée au minimum pendant une semaine dans une enceinte avec une humidité relative d'environ 23 % à $21 \pm 2^\circ\text{C}$, fixée par une solution saturée d'acétate de potassium,
- broyage et tamisage de la poudre à 80 μm

Les pâtes cimentaires ainsi préparées ont été analysées par diffraction des rayons X à différentes échéances entre 1 h et 10 j selon les formulations : 1h, 2h, 3h, 5h, 7h, 10h, 15h, 17h, 20h, 24h, 30h, 48h, et 15j. Il est à noter que pour obtenir ces échéances, deux gâchées de 160 cm³ ont été réalisées en décalé dans les mêmes conditions.

Une **analyse semi-quantitative** a été réalisée pour suivre l'évolution de certaines phases. Cette méthode consiste à introduire dans l'échantillon à analyser par DRX un étalon interne

(ici 10 wt% de silicium), puis à calculer, une fois le diffractogramme obtenu, le rapport entre l'aire du pic de diffraction le plus intense de la phase à quantifier et celle du silicium. Cette méthode simple donne de bons résultats pour certaines phases mais présente cependant des limites compte tenu de la variation de la cristallinité des phases. Les raies utilisées dans cette étude sont répertoriées dans le Tableau 61.

Tableau 61 : Positions des raies utilisées pour le suivi semi-quantitatif des phases.

Phase	2 θ (°)	d (Å)
Gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	11,67	7,57
Anhydrite	25,42	3,50
Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)	18,05	4,91
Ettringite	9,06	9,75
Silicate tricalcique	41,18	2,19
Silicium (Si)	28,45	3,13

Une quantification de la portlandite a été envisagée par analyse thermogravimétrique à partir de la mesure de la perte de masse aux alentours de 450°C. Cependant, la perte de masse correspondant à la déshydroxylation de la portlandite intervient dans un intervalle de température pour lequel la dégradation de la résine échangeuse d'ions est observée (Figure 139). Cette méthode n'a donc pas été mise en œuvre.

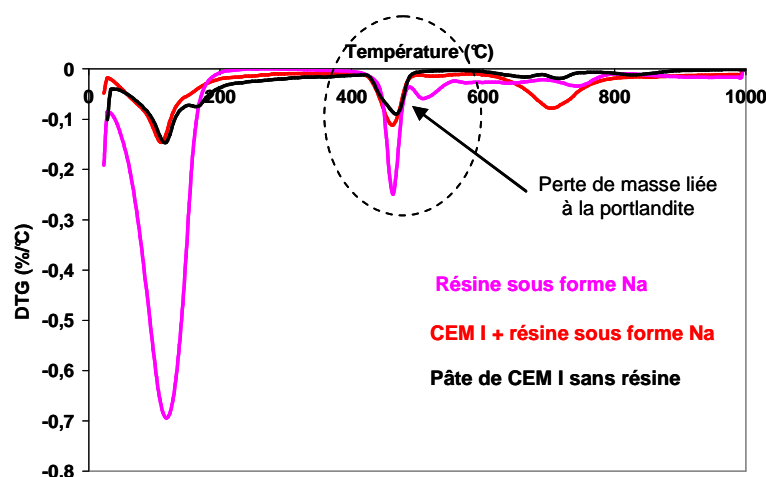


Figure 139 : Thermogrammes de résines sous forme sodium, d'une pâte de ciment CEM I contenant des résines sous forme sodium, et d'une pâte de ciment CEM I sans résines.

2.4 Caractérisation de la minéralogie par microscopie électronique à balayage

2.4.1 Préparation des sections polies

2.4.1.1 Imprégnation sous vide dans une résine époxy

Dans un premier temps, pour chaque échéance souhaitée, un échantillon d'environ quelques millimètres est prélevé. L'hydratation est stoppée dans l'isopropanol pendant 30 min, puis l'échantillon est conservé au minimum pendant une semaine dans une enceinte avec une

humidité relative d'environ 23 % à $21 \pm 2^\circ\text{C}$, fixée par une solution saturée d'acétate de potassium.

A la suite de cela, l'échantillon est placé dans un moule (Figure 140), face plate en bas. Les quantités correctes de deux composants (un durcisseur et une résine époxy) sont pesées avec soin (1g de durcisseur pour 10 g de résine époxy). Puis ces composants sont mélangés soigneusement et versés sur l'échantillon. Le moule est ensuite placé dans une enceinte sous vide pendant 20 min afin d'éliminer les bulles d'air (étape répétée trois fois). Une fois la résine prise (après 1 nuit), il est possible de polir l'échantillon afin d'obtenir une surface sans rayure ni déformation.



Figure 140 : Moule utilisé (gauche) et section polie (droite) obtenue pour un enrobé de REI.

2.4.1.2 Polissage

La préparation mécanique est divisée en deux opérations : le prépolissage et le polissage. L'objectif du prépolissage est d'obtenir une surface plane avec un minimum de dommages pouvant être éliminés facilement, et le plus rapidement possible lors du polissage. Pour cela, on utilise dans un premier temps un papier SiC d'une dureté HV de P 600, P 1200 et P 4000. Le polissage permettant d'éliminer les dommages introduits aux étapes précédentes, est ensuite effectué par étapes successives à l'aide de particules abrasives de plus en plus fines. Pour cela, on emploie des pâtes diamantées de finesse 3 ; 1 et $0,25 \mu\text{m}$. Un nettoyage à l'éthanol est ensuite réalisé afin d'enlever les résidus de pâte diamantée (Bentz and Stutzman, 1994). Pour finir et vérifier qu'il n'y a aucune rayure ni déformations, les échantillons sont observés au microscope optique. Les différentes étapes sont récapitulées dans le Tableau 62.

Tableau 62 : Récapitulatif des différentes étapes du prépolissage et du polissage des enrobés de REI

N° Etape	1	2	3	4	5	6
Support	Papier abrasif NAC	Papier abrasif NAC	Papier abrasif NAC	PAD-MAG STA	PAD-MAG STA	PAD-MAG STA
Abrasif	Type M : SiC	Type M : SiC	Type M : SiC	Diamant	Diamant	Diamant
Type d'abrasif	Sur support	Sur support	Sur support	Pate diamantée	Pate diamantée	Pate diamantée
Produit	-	-	-	DE/SY	DE/SY	DE/SY
Granulométrie	P 600	P 1200	P 2400	3 μm	1 μm	0,25 μm
Débit abrasif				0,5mL / 60 sec	0,5mL / 60 sec	0,5mL / 60 sec
Lubrifiant				LA	LA	LA
Débit lubrifiant	Continu	Continu	Continu	0,1 mL / 10 sec	0,1 mL / 10 sec	0,1 mL / 10 sec
Force	Indiv : 2,5 daN	Indiv : 3,0 daN	Indiv : 3,0 daN	Indiv : 2,0 daN	Indiv : 2,0 daN	Indiv : 2,0 daN
Vitesse plateau	150 tr / min (Horaire)	150 tr / min (Horaire)	150 tr / min (Horaire)	100 tr / min (Horaire)	100 tr / min (Horaire)	100 tr / min (Horaire)
Vitesse tête	135tr / min	135tr / min	135tr / min	60tr / min	60tr / min	60tr / min
Temps	Mise à niveau	90 sec	90 sec	6 min	3 min	90 sec

2.4.1.3 Métallisation

Les échantillons ont été métallisés afin de rendre l'échantillon conducteur. La métallisation a été effectuée au carbone.

2.4.2 Préparation des fractures

Les échantillons ont été prélevés au centre de l'enrobé pour chaque échéance souhaitée en cassant délicatement les pâtes avec un marteau. Les fractures doivent être aussi planes que possibles pour faciliter les observations (figure...)

La métallisation des échantillons se fait de la même façon que pour les sections polies.

2.4.3 Acquisition et analyse des images

L'appareil utilisé est le suivant : microscope électronique à balayage FEI inspect S50 avec détecteur EDS Bruker XFlash 5010 (technologie silicon drift) 10 mm² - 125ev à 100 kcps, et microanalyseur Quantax avec logiciel Esprit.

Les conditions d'analyse sont les suivantes : 15 kV, 50 μA , WD = 9,7 mm, en mode électrons rétrodiffusés (pour les analyses EDS), ou en mode électrons secondaires (pour les observations de la morphologie des différentes phases).

3. Modélisation des échanges ioniques

La sélectivité des résines vis-à-vis de deux ions présents simultanément en solution a été déterminée expérimentalement. Le protocole est le suivant :

Des résines sous une forme ionique donnée (Na^+ , K^+ et Ca^{2+}) sont mises en contact avec une solution contenant deux autres cations en concentration identique mais variable (x_i = rapport entre le nombre de charges positives initialement fixées sur la résine et le nombre de charges de même signe introduites en solution, variable entre 0 et 1). Après 24 h, les solutions sont séparées des résines par filtration et analysées par chromatographie ionique.

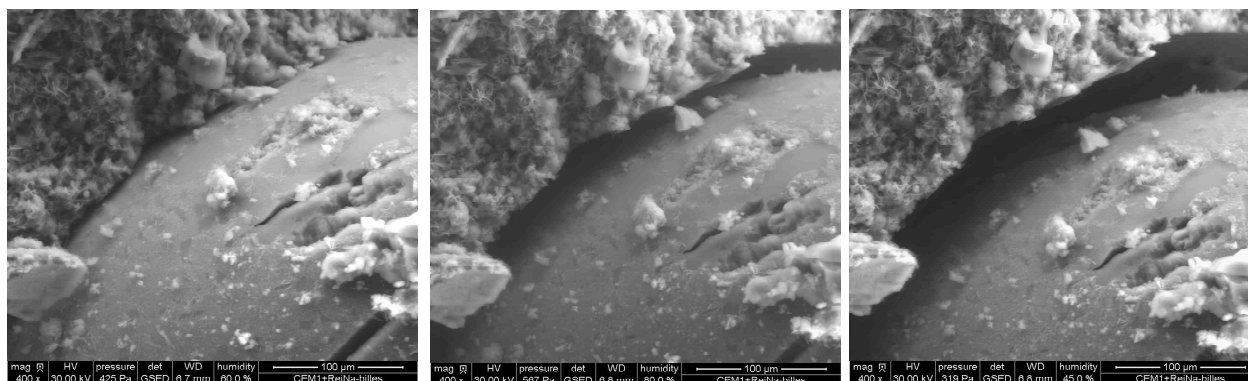
Les différents systèmes ternaires étudiés sont récapitulés dans le Tableau 63, ainsi que les concentrations des cations en solution à l'équilibre, mesurées expérimentalement et calculées à l'aide du code CHESS.

Tableau 63 : Comparaison des concentrations mesurées et calculées en solution à l'équilibre, lorsque 2 g de résines sous forme Na^+ , K^+ ou Ca^{2+} sont mises en contact avec des solutions contenant deux autres cations ($\text{Ca}^{2+} + \text{K}^+$, $\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+}$, ou $\text{K}^+ + \text{Na}^+$).

			Concentrations initiales en solution (mmol/L)	Concentrations finales mesurées en solution (mmol/L)	Concentrations finales calculées en solution (mmol/L)	$\frac{\Delta c}{c}$ (%)
Forme initiale de la REI: Na^+ Ions en solution : K^+ et Ca^{2+}	x = 0,75	K^+	72,95	52,46	50,30	4,12
		Na^+	0,00	80,69	79,30	1,72
		Ca^{2+}	36,48	7,83	8,13	3,89
	x = 1	K^+	97,27	77,54	73,48	5,25
		Na^+	0,00	85,83	84,43	1,62
		Ca^{2+}	48,63	18,10	18,25	0,93
Forme initiale de la REI: K^+ Ions en solution : Na^+ et Ca^{2+}	x = 0,75	K^+	0,00	72,48	74,07	2,18
		Na^+	75,56	65,78	58,52	11,06
		Ca^{2+}	37,78	8,53	9,25	8,64
	x = 1	K^+	0,00	79,69	80,40	0,91
		Na^+	100,75	92,78	82,57	11,02
		Ca^{2+}	50,37	19,20	19,23	0,15
Forme initiale de la REI: Ca^{2+} Ions en solution : K^+ et Na^+	x = 0,75	K^+	80,06	62,40	57,70	7,54
		Na^+	80,06	71,52	65,83	7,96
		Ca^{2+}	0,00	16,03	18,25	13,99
	x = 1	K^+	106,75	86,47	79,36	8,22
		Na^+	106,75	97,74	89,52	8,39
		Ca^{2+}	0,00	19,65	22,27	13,38

4. Observations au MEB environnemental

Des observations par microscopie électronique à balayage en mode environnemental (microscope FEI Quanta 200 ESEM FEG) avec une pression proche de la pression atmosphérique ont été réalisées sur des fractures de pâtes de CEM I contenant des résines sous forme Na^+ âgées d'un mois. En diminuant la pression dans la chambre du MEB, on peut visualiser la contraction des résines. Trois clichés sont présentés ci-dessous.



Les observations ont été effectuées au Laboratoire de Microscopie de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (J. Ravaux).

5. Acquisitions supplémentaires des pressions de gonflement

La Figure 141 présente le suivi des pressions de gonflement exercées par des pâtes de CEM I et CEM III/C contenant des résines MB400 (broyées) sous forme NaNO_3 .

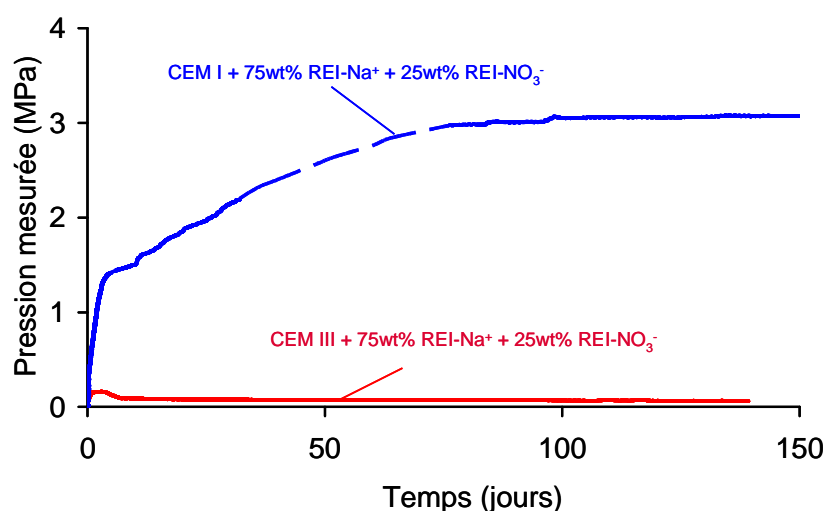


Figure 141: Suivi des pressions de gonflement exercées par des pâtes de CEM I et CEM III/C incorporant des résines MB400 sous forme NaNO_3 .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adams, J.W. and Soo, P. *The impact of LWR decontaminations on solidification*, Waste disposal and associated occupational exposure: Annual report, 1988.
- AIEA, *Application of Ion Exchange Processes for the Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers*, AIEA Technical Report Series No. 350, 2002.
- Alexandre, J. and Sebileau, J. L. *Le laitier de haut-fourneau*, Paris, 1988.
- Andra, *Spécification technique d'acceptation des colis de déchets radioactifs conditionnés dans des conteneurs béton durables*, Spécification ANDRA ACO SP ASRE 99.004/B.
- Argersinger, W. J., Davidson, A. W. and Bonner, O. D. *Thermodynamics and Ion Exchange Phenomena*, Transactions of the Kansas Academy of Science, 53, 1950, pp. 404-410.
- Arliguie, G., Ollivier, J. P. and Grandet, J. *Etude de l'effet retardateur du zinc sur l'hydratation de la pâte de ciment Portland*, Cement and Concrete Research, 12, 1982, pp. 79-86.
- Bach, T.T.H. *Evolution physico-chimique des liants bas pH hydratés - Influence de la température et mécanisme de rétention des alcalins*, Thèse de doctorat à l'Université de Bourgogne, 2010.
- Bagli, K. S. and Heathcock, R. E. *Treatment of Spent Ion Exchange Resins*, 3rd IAEA Research Coordination Meeting, Cairo, Egypt, 1983.
- Battagin, A. F. *Influence of degree of hydration of slag on slag cements*, in 9th International Congress on the Chemistry of Cement Proceedings, New Delhi, India, 1992, pp.166-172.
- Begarin, F. *Etude de paramètres endogènes et exogènes au ciment portland ordinaire influençant l'hydratation de sa phase principale: le silicate tricalcique*, Thèse de doctorat à l'Université de Nantes, 2012.
- Ben-Dor, L. and Rubinsztain, Y. *The influence of phosphate on the hydration of cement minerals studied by DTA and TG*, Thermochimica Acta, 30, 1979, pp. 9-14.
- Ben Haha, M., Le Saout, G., Winnefeld, F. and Lothenbach, B. *Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags*, Cement and Concrete Research, 41, 2011, pp. 301-310.
- Benavides, E. *Immobilization of evaporator concentrates with high boron content in cement matrix*, in International Symposium on Nuclear Energy and Radioactive Waste Management Proceedings, Bucarest, Romania, 2, 1997, pp.470-471.

- Bensted, J., Callaghan, I. C. and Lepre, A. *Comparative-Study of the Efficiency of Various Borate Compounds as Set-Retarders of Class G Oilwell Cement*, Cement and Concrete Research, 21, 1991, pp. 663-668.
- Bentz, D. P. and Stutzman, P. E. *SEM Analysis and Computer Modelling of Hydration of Portland Cement Particles*, American Society for Testing and Materials, Petrography of Cementitious Materials, ASTM STP 1215, 1994, pp. 60-73.
- Binici, H., Temiz, H. and Kose, M. M. *The effect of fineness on the properties of the blended cements incorporating ground granulated blast furnace slag and ground basaltic pumice*, Construction and Building Materials, 21, 2007, pp.1122-1128.
- Blunk, G. *On the distribution of chloride between the Hardening Cement Paste and its Pore Solution*, in 8th International Congress on the Chemistry of Cement Proceedings, Rio de Janeiro, Brasil, 1986, pp.85-90.
- Bouasker, M. *Etude numérique et expérimentale du retrait endogène au très jeune âge des pâtes de ciment avec et sans inclusions*, Thèse de doctorat à l'Université de Nantes, 2007.
- Bougara, A., Lynsdale, C. And Milestone, N. B. *Reactivity and performance of blastfurnace slags of differing origin*, Cement and Concrete Composites, 32, 2010, pp.319-324.
- Bradley, D. J., Mcvay, G. L., Coles, D. G. *Leach test methodology for the Waste/Rock Interactions Technology Program*, Battelle-Memorial Institute, Pacific Northwest Laboratory, 1980.
- Cau Dit Coumes, C. *Cimentation de résines échangeuses d'ions irradiées - Eléments de bibliographie*, Note Technique CEA SEP 99/747, 1999.
- Chao, C. N. *Etude sur l'hydratation des ciments composés CEM V - Application au comportement à long terme des bétons*, Thèse de doctorat à l'Université de Bourgogne, 2007.
- Chen, W. *Hydration of slag cement*, PhD thesis in the University of Twente, 2007.
- Comte, G. and Vernet, C. *Procédé pour conditionner des résines échangeuses d'ions chargées en ions radioactifs et/ou polluants*, Brevet EP 0 929 080 B1, 1999.
- Costoya, M. *Effect of particle size on the hydration kinetics and microstructural development of tricalcium silicate*, Thèse à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2008.
- D'Alelio, G. F. *Production of synthetic polymeric compositions comprising sulphonated polymerizates of poly-vinylaryl compounds and treatment of liquid media therewith*, US Patent 2366007, 1944.
- Damidot, D., Nonat, A. and Barret, P. *Kinetics of Tricalcium Silicate Hydration in Diluted Suspensions by Microcalorimetric Measurements*, Journal of the American Ceramic Society, 73, 1990, pp.3319-3322.
- De Dardel, F. *Échange d'ions - Principes de base*, Techniques de l'ingénieur Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines, base documentaire : TIB318DUO, 1998.

- Delville, A., Pellenq, J. M. and Caillol, J. M. *A MonteCarlo (N,V,T) study of the stability of charged interfaces : a simulation on a hypersphere*, Journal of Chemical Physics, 106, 1997.
- Epimakhov, V. N. and Oleinik, M. S. *Inclusion of radioactive ion-exchange resins in inorganic binders*, Atomic Energy, 99, 2005, pp.607-611.
- Eppers, S. and Müller, C. *Autogeneous shrinkage and time-zero of UHPC determined with the shrinkage cone*, in proceedings of Concreep 8, Ise-Shima, Japan, 2008, pp.709-714.
- Eppers, S. and Müller, C. *On the examination of the autogeneous shrinkage cracking propensity by means of the restrained ring test with particular consideration of temperature influences*, Concrete Technology Reports, 2009, pp.227-230.
- Eppers, S. and Müller, C. *The shrinkage cone method for measuring the autogenous shrinkage - an alternative to the corrugated tube method*, International RILEM Conference on Use of Superabsorbent Polymers and Other New Additives in Concrete, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark, 2010, pp.67-76.
- Escalante-Garcia, J. I. And Sharp, J. H. *Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in portland cements: Part II, blended cements*, Cement and Concrete Research, 28, 1998, pp.1259-1274.
- Escalante, J. I., Gomez, L. Y., Johal, K. K., Mendoza, G., Mancha, H. And Mendez, J. *Reactivity of blast-furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions*, Cement and Concrete Research, 31, 2001, pp.1403-1409.
- Farran, J. *Contribution minéralogique à l'étude de l'adhésion entre les constituants hydratés des ciments et les matériaux associés*, Thèse à l'Université de Toulouse, 1956.
- Faucon P., Delagrave A., Petit J. C., Richet C., Marchand J. M., Zanni H., *Aluminum incorporation in calcium silicate hydrate (C-S-H) depending on their Ca/Si ratio*, Journal of Chemical Physics, 103,1999, pp. 7796-7802.
- Fukuhara, M., Goto, S., Asaga, K., Daimon, M. And Kondo, R. *Mechanisms and kinetics of C₄AF hydration with gypsum*, Cement and Concrete Research, 11, 1981, pp.407-414.
- Gangwer, T.E., Goldstein, M., Pilay, K.K.S, *Radiation effects on Ion Exchange Materials*, Brookhaven National Laboratory BNL 57881 UC70, 1977.
- Garcia-Boivin, S. *Retrait au jeune âge du béton : Développement d'une méthode expérimentale et contribution à l'analyse physique du retrait endogène*, Thèse à l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1999.
- Garrault-Gauffinet, S. *Etude expérimentale et par simulation numérique de la cinétique de croissance et de la structure des hydrosilicates de calcium, produits d'hydratation des silicates tricalcique et dicalcique*, Thèse de doctorat à l'Université de Bourgogne, 1998.
- Garrault-Gauffinet, S. and Nonat, A. *Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation*, Journal of Crystal Growth, 200, 1999, pp.565-574.
- Garrault-Gauffinet, S., Nicoleau, L., Nonat, A. *Tricalcium silicate modeling and numerical simulations*, CONMOD, Lausanne, Suisse, 2010.

- Garrault, S., Nachbaur, L., and Nonat, A. Experimental studies and numerical simulations of tricalcium and dicalcium silicate hydration in lime, calcium chloride, sodium chloride, or potassium hydroxide solutions, Polish Ceramic Bulletin, Krakow, Proceedings of the 12th French-Polish seminar, 2000, pp.27-35.
- Geiker, M. *Studies of Portland cement hydration by measurements of chemical shrinkage*, Thèse de doctorat à l'Université de Lyngby, 1983.
- Grant, S. A., Boitnott, G. E., Korhonen, C. J. and Sletten, R. S. *Effect of temperature on hydration kinetics and polymerization of tricalcium silicate in stirred suspensions of CaO-saturated solutions*, Cement and Concrete Research, 36, 2006, pp.671-677.
- Greenberg, S. A. and Chang, T. N. *Investigation of the Colloidal Hydrated Calcium Silicates. II. Solubility Relationships in the Calcium Oxide-Silica-Water System at 25°*, The Journal of Physical Chemistry, 69, 1965, pp.182-188.
- Gruskovnjak, A., Lothenbach, B., Holzer, L., Figi, R. and Winnefeld, F. *Hydration of alkali-activated slag: comparison with ordinary Portland cement*, Advances in Cement Research, 18, 2006, pp.119-128.
- Guerrand, P. and Dupuis, D. *Resin Conditioning Facility*, Proceedings of the 5th International Conference on Recycling, Conditioning and Disposal RECOD 98, 1998, pp.510-514.
- Haha, M. B., Lothenbach, B., Le Saout, G. and Winnefeld, F. *Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag - Part I: Effect of MgO*, Cement and Concrete Research, 41, 2011, pp.955-963.
- Hall, G.R., Streat, M., Radiation-Induced decomposition of ion-exchange resins – Part I – Anion Exchange resins, Journal of the Chemical Society, 5, 1963, pp.5205-5211.
- Hamodi, N. H., Papadopoulou, K. A. And Iqbal, Y. *Thermal Analysis and Immobilisation of Spent Ion Exchange Resin in Borosilicate Glass*, New Journal of Glass and Ceramics, 2, 2012, pp.111-120.
- Helfferich, F. *Ion-Exchange Kinetics - Experimental Test of Theory of Particle-Diffusion Controlled Ion Exchange*, Journal of Physical Chemistry, 66, 1962.
- Hill, J. and Sharp, J. H. *The mineralogy and microstructure of three composite cements with high replacement levels*, Cement and Concrete Composites, 24, 2002, pp.191-199.
- Hinrichs, W. and Odler, I. *Investigation of the hydration of Portland blastfurnace slag cement: hydration kinetics*, Advances in Cement Research, 2, 1989.
- Hong, S.Y., Glasser, F.P. *Alkali sorption by C-S-H gels. Part II. Role of alumina*, Cement and Concrete Research, 32, 2002, pp.1101-1111.
- Howe, P. G. and Kitchener, J. A. *Fundamental Properties of Cross-linked Poly(methacrylic acid) - Ion-exchange Resin*, Journal of the Chemical Society, 1955.
- Ingram, K. D. and Daugherty, K. E. *A review of limestone additions to Portland cement and concrete*, Cement and Concrete Composites, 13, 1991, pp.165-170.
- Ipatti, A. *Solidification of ion-exchange resins with alkali-activated blast-furnace slag*, Cement and Concrete Research, 22, 1992, pp.281-286.

- Justenes, H., Van Gemert, A., Verboven, A. and Sellevold, E. J. *Total and External Chemical Shrinkage of Low W/C-ratio Cement Pastes*, Advances in Cement Research, 8, 1996, pp.121-126.
- Kaufmann, J., Winnefeld, F. and Hesselbarth, D. *Effect of the addition of ultrafine cement and short fiber reinforcement on shrinkage, rheological and mechanical properties of Portland cement pastes*, Cement and Concrete Composites, 26, 2004, pp.541-549.
- Kikuchi, M., Matsuda, M., Nishi, T., Tsuchiya, H. and Izumida, T. *Advanced solidification system using high performance cement*, Proceedings of the 5th International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation, 2, 1995, pp.1095-1098.
- Kleinogel, A. *L'influence des divers éléments physico-chimiques sur les bétons*, Paris, Dunod, 1960.
- Kocaba, V. *Development and Evaluation of Methods to Follow Microstructural Development of Cementitious Systems Including Slags*, Thèse de doctorat à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2009.
- Kolani, B., Buffo-Lacarrière, L., Sellier, A., Escadeillas, G., Boutillon, L. and Linger, L. *Hydration of slag-blended cements*, Cement and Concrete Composites, 34, 2012, pp.1009-1018.
- Le Chatelier, H. *Changements de volume qui accompagnent le durcissement des ciments*, Bulletin de la société de l'encouragement pour l'industrie nationale, 1900.
- Lea, F. M. *The chemistry of cement and concrete*, London, Edwards Arnold Publishers, 1956.
- Le Bescop, P., Bouniol, P. and Jorda, M. *Immobilization in cement of ion-exchange resins*, Materials Research Society, Pittsburgh, 1990.
- Lebrun, D., Belaid, S., O'Zkul, C., Ren, K. F. and Gre'han, G. R. *Enhancement of wire diameter measurements: comparison between Fraunhofer diffraction and Lorenz-Mie theory*, Optical Engineering, 35, 1996, pp.946-950.
- Lesko, S. *Mesure des forces interparticulaires par microscopie à force atomique - Application à la cohésion du ciment*, Thèse de doctorat à l'Université de Bourgogne, 2005.
- Li, J. F., Zhao, G. and Wang, J. L. *Solidification of low-level-radioactive resins in ASC-zeolite blends*, Nuclear Engineering and Design, 235, 2005, pp.817-820.
- Lindenbaum, S., Jumper, C. F. and Boyd, G. E. *Selectivity coefficient measurements with variable capacity cation and anion exchangers*, The Journal of Physical Chemistry, 11, 1959, pp.1924-1929.
- Lognot, I. *Etude de l'hydratation de laitier de hauts fourneaux et de ses produits en présence de différents activants*, Thèse de doctorat à l'Université de Bourgogne, 1996.
- Lognot, I., Klur, I. and Nonat, A. *NMR and Infrared Spectroscopies of C-S-H and Al-Substituted C-S-H Synthesised in Alkaline Solutions*, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998.

- Longuet, P. *Essais électrochimiques de la protection des armatures par des ciments CLK*, Bulletin de l'Association pour le Développement de l'Emploi des Ciments au Laitier et Métallurgiques, 11, 1973.
- Luke, K. and Glasser, F. P. *Internal chemical evolution of the constitution of blended cements*, Cement and Concrete Research, 18, 1988, pp.495-502.
- Marcos Arroyo, M. D. M., Khoshkbarchi, M. K. And Vera, J. H. *Activity coefficients of sodium, potassium, and nitrate ions in aqueous solutions of NaNO_3 , KNO_3 , and $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$ at 25 degrees C*, Journal of Solution Chemistry, 25, 1996, pp.983-1000.
- Marsh, S.F., Pilay, K.K.S, *Effects of Ionizing Radiation on Modern Ion Exchange Materials*, Los Alamos National Laboratory, LA-12655-MS, 1993.
- Matschei, T., Lothenbach, B. and Glasser, F. P. *Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaSO}_4-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$* , Cement and Concrete Research, 37, 2007, pp.1379-1410.
- Matsuda, M. Kikuchi, M. and Takashi, N. *Conditioning of Spent Ion Exchange Resin Using High Performance Cement*, Symposium on Waste Management , Tucson, Arizona, USA, 1993.
- Matsuda, M., Nishi, T., Chino, K. and Kikuchi, M. *Solidification of Spent Ion-Exchange Resin Using New Cementitious Material 1 - Swelling Pressure of Ion-Exchange Resin*, Journal of Nuclear Science and Technology, 29, 1992, pp.883-889.
- Matsuda, M., Nishi, T. and Kikuchi, M. *Solidification of Spent Ion-Exchange Resin Using New Cementitious Material 2 - Improvement of Resin Content by Fiber Reinforced Cement*, Journal of Nuclear Science and Technology, 29, 1992, pp.1093-1099.
- Minard, H. *Etude intégrée des processus d'hydratation, de coagulation, de rigidification et de prise pour un système $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}-\text{Sulfates}-\text{Alcalins}$* , Thèse de doctorat à l'Université de Bourgogne, 2003.
- Mitani, H. *Variations volumiques des matrices cimentaires aux très jeunes âges: approche expérimentale des aspects physiques et microstructuraux*, Thèse de doctorat à l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2003.
- Morin, V., Garrault, S., Begarin, F. and Dubois-Brugger, I. *The influence of an ion-exchange resin on the kinetics of hydration of tricalcium silicate*, Cement and Concrete Research, 40, 2010, pp.1459-1464.
- Mueller, C. and Eppers, S. *Autogenous shrinkage and time-zero of UHPC determined with the shrinkage cone*, in proceedings of Concreep 8, Ise-Shima, Japan, 2008.
- Nachbaur, L., Nkinamubanzi, P. C., Nonat, A. and Mutin, J. C. *Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early age hydration*, Journal of Colloid and Interface Science, 202, 1998, pp.261-268.
- Neilson, R. M. J., Kalb, P., Fuhrmann, M. and Colombo, P. *Solidification of ion exchange resin wastes in hydraulic cement*, 1982.
- Neville, A. M. *Properties of Concrete*, Harlow, Longman, 1995.

- Nonat, A. *The structure and stoichiometry of C-S-H*, Cement and Concrete Research, 34, 2004, pp.1521-1528.
- Odler, I. and Abdul-Maula, S. *Possibilities of quantitative determination of the AFt-(ettringite) and AFm-(monosulphate) phases in hydrated cement pastes*, Cement and Concrete Research, 14, 1984, pp.133-141.
- Ollivier, J. P. *Contribution à l'étude de l'hydratation de la pâte de ciment Portland au voisinage des granulats*, Thèse à l'Université de Toulouse, 1981.
- Plummer, L. N., Parkhurst, D. L., Flemming, G. W., Dunkle, S. A., *A computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines*, U. S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 88 4153, 1988.
- Pietersen, H. S. and Bijen, J. M. *Fly Ash and Slag Reactivity in Cements: Tem Evidence and Application of Thermodynamic Modelling*, Studies in Environmental Science, Elsevier, 1994.
- Powers, T. C., *Absorption of water by Portland cement paste during the Hardening process*, Industrial and engineering chemistry, 27, 1935, pp.790-794.
- Puertas, F., Fernandez-Jimenez, A. and Blanco-Varela, M. *Pore solution in alkali-activated slag cement pastes - Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate*, Cement and Concrete Research, 34, 2004, pp.139-148.
- Ramachadran, V.S. *Possible states of calcium chloride in hydration of tricalcium silicate*, American Ceramic Society Bulletin, 49, 1970.
- Ramachadran, V. S. *Water reducers/retarders*, Concrete Admixtures Handbook, Second edition, 1995.
- Regourd, M. *Structure and behaviour of slag Portland cement hydrates*, in 7th International Congress on the Chemistry of Cement Proceedings, Paris, France, 1980.
- Richardson, I. G. and Cabrera, J. G. *The nature of CSH in model slag-cements*, Cement and Concrete Composites, 22, 2000, pp.259-266.
- Richardson, I. G. and Groves, G. W. *Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag*, Journal of Materials Science, 27, 1992, pp.6204-6212.
- Riemann, W. and Walton, H. F. *Ion Exchange in Analytical Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, UK, 1970.
- Robinson, R. A. *The Activity Coefficient of Calcium Nitrate in Aqueous Solution at 25° from Isopiestic Vapor Pressure Measurements*, Journal of the American Chemical Society, 62, 1940, pp.3130-3131.
- Sakai, K., Watanabe, H., Suzuki, M. and Hamazaki, K. *Properties of Granulated Blast-Furnace Slag Cement Concrete*, 4th ACI International Conference, Istanbul, 1992, pp.1367-1384.
- Sant, G., Lothenbach, B., Juilland, P., Le Saout, G. Weiss, J. and Scrivener, K. *The origin of early age expansions induced in cementitious materials containing shrinkage reducing admixtures*, Cement and Concrete Research, 41, 2011, pp.218-229.

- Sauda, K., Todo, F., Nakashima, H. and Kuribayashi, H. *Advanced cement solidification process for spent ion-exchange resins*, Waste Management Conference, 2, 1990.
- Schäfer, E. *Einfluss der Reaktionen verschiedener Zementbestandteile auf den Alkali-haushalt der Porenlösung des Zementsteins*, PhD thesis in Clausthal University of Technology, 2004.
- Scrivener, K. L. *Development of the microstructure during the hydration of Portland cement*, Thèse à l'Université de Londres, 1984.
- Siskind, B., Adams, J. W., Clinton, J. H. and Piciulo, P. L. *The effect of cure conditions on the stability of cement waste forms after immersion in water*, Waste Management '88: Waste Processing, Transportation, Storage and Disposal, Technical Programs and Public Education, 1, 1988, pp. 613-618.
- Soo, P. *The impact of LWR decontaminations on solidification, waste disposal and associated occupational exposure [microform]: effects of composition on the strength, swelling, and water-immersion properties of cement-solidified ion-exchange resin wastes*, Division of Regulatory Applications, Office of Nuclear Regulatory Research, U.S. Nuclear Regulatory Commission, 1991
- Soo, P., Millian, L. W. and Piciulo, P. L. *The leachability and mechanical integrity of simulated decontamination resin wastes solidified in cement and vinyl ester-styrene*, Technical Report, Brookhaven National Lab., Upton, NY (USA), 1988.
- Srinivas, C., Ramaswamy, M. And Theyyunni, T. K. *Wet oxidative destruction of spent ion-exchange resins using hydrogen peroxide*, Bombay: Bhabha Atomic Research Centre, 1994.
- Stefan, L. *Étude expérimentale et modélisation de l'évolution des propriétés mécaniques au jeune âge dans les matériaux cimentaires*, Thèse de doctorat à l'Ecole Normale Supérieure de Cachan et de l'Université de Laval, 2009.
- Stutzman, P. *Scanning electron microscopy imaging of hydraulic cement microstructure*, Cement and Concrete Composites, 26, 2004, pp.957-966.
- Suryaraman, M. G. and Walton, H. F. *Metal-Amine Complexes in ion exchange. III. Diamine complexes of silver(I) and Nickel(II)*, The Journal of Physical Chemistry, 66, 1962, pp.78-81.
- Swyler, K.J., Dodge, C.J., Dayal, R., *Irradiation effects on the storage and disposal of rawaste containing organic Ion-Exchange Media*, Brookhaven National Laboratory, NUREG/CR-3383 DE84 008677, 1983.
- Swyler, K.J., Dodge, C.J., Dayal, R., *Assessment of Irradiation in Radwaste Containing Organic Ion-Exchange Media*, Topical Report NUREG/CR-3812, 1984.
- Taylor, H. F. W. *Cement chemistry*, London, Thomas Telford Publishing, 1997.
- Tazawa, E., Miyazawa, S. and Kasai, T. *Chemical shrinkage and autogenous shrinkage of hydrating cement paste*, Cement and Concrete Research, 25, 1995, pp.288-292.

- Uchikawa, H. *Effect of blending component on hydration and structure formation*, in 8th International Congress on the Chemistry of Cement Proceedings, Rio de Janeiro, Brasil, 1986, pp.249-280.
- Valkiainen, M., Vuorinen, U. and Uotila, P. *The interaction of bituminized ion-exchange resins with different leachants*, Scientific Basis for Nuclear Waste Management VIII. Proceedings of the Eighth International Symposium, 1985, pp.977-84.
- Van Damme, H., Pellenq, R. and Delville, A. *La physique des liaisons entre hydrates et les moyens d'agir au niveau moléculaire*, Revue Française de Génie Civil, 2, 1988, pp.767-779.
- Van Der Lee, J. *Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS*, Technical Report LHM/RD/98/39, 1998.
- Van Loon, L.R., Hummel, W., *The radiolytic and chemical degradation of organic ion exchange resins under alkaline conditions: effect on radionuclide speciation*, PSI, Technical Report 95-08, 1995.
- Van Rompaey, G. *Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court sans ajout chloruré*, Thèse de doctorat à l'Université de Nantes, 2006.
- Veazey, G. W. and Ames, R. L. *Cement waste-form development for ion-exchange resins at the Rocky Flats Plant*, Technical Report, Los Alamos National Lab., NM (United States), 1997.
- Viallis-Terrisse, H. *Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d' alcalins - Analogie avec les argiles*, Thèse de doctorat à l'Université de Nantes, 2000.
- Viallis-Terrisse, H., Nonat, A. and Petit, J. C. *Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations*, Journal of Colloid and Interface Science, 244, 2001, pp.58-65.
- Yim, S. P. *The effect of quick freeze pretreatment on grinding of spent organic ion exchange resins*, Waste Management, 2, 1991, pp.295-298.
- Zhou, Y., Yun, G. and Ye, Y. *Solidification of spent ion exchange resin using ASC cement*, Tsinghua Science and Technology, 7, 2002, pp.636-640.
- Ziegler, F., Scheidegger, A. M., Johnson, C. A., Dahn, R. and Wieland, E. *Sorption mechanisms of zinc to calcium silicate hydrate: X-ray absorption fine structure (XAFS) investigation*, Environmental Science & Technology, 35, 2001, pp.1550-1555.